

N^o D'ORDRE :
78

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Edouard NÈGRE

1^{re} THÈSE — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES MATIÈRES TANNÔIDES
DU VIN

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le Jeudi 8 Juin 1944 devant la Commission d'examen

JURY :

Président : M. GAY, professeur
Examineurs : { M. CARRIÈRE, professeur
 { M. REBOUL, professeur

1945

IMPRIMERIE DES DERNIÈRES NOUVELLES DE STRASBOURG
STRASBOURG



Digitized by the Internet Archive
in 2026

N^o D'ORDRE :

78

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Edouard NÈGRE

1^{re} THÈSE — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES MATIÈRES TANNOÏDES
DU VIN

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le Jeudi 8 Juin 1944 devant la Commission d'examen

JURY :

Président : M. GAY, professeur

Examineurs : { M. CARRIÈRE, professeur
 { M. REBOUL, professeur

1945

IMPRIMERIE DES DERNIÈRES NOUVELLES DE STRASBOURG
STRASBOURG

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

FACULTÉ DES SCIENCES

MM

Doyen : P. MATHIAS, Professeur de Zoologie et Biologie Générale

Professeurs honoraires :

E. FABRY, E. BATAILLON, R. JACQUES, J. PAVILLARD, J. CABBANNES et E. CHATTON.

Maîtres de Conférences honoraires :

F. MOURGUES et L. MAURY.

Professeurs :

G. REBOUL	—	Physique
E. TURRIÈRE	—	Mécanique rationnelle
P. HUMBERT	—	Mathématiques pures
L. GAY	—	Chimie
J. SOULA	—	Mathématiques
E. CARRIÈRE	—	Chimie
L. EMBERGER	—	Botanique
Ch. BOUHET	—	Physique
M. MOUSSERON	—	Chimie
P. CHATELAIN	—	Minéralogie
G. DENIZOT	—	Géologie
O. TUZET (Mlle)	—	Zoologie

Maîtres de Conférences :

P. RÉMY	—	Chimie
G. MALECOT	—	Mathématiques
T. TROCHAIN	—	Botanique coloniale

Secrétaire :

M. BOSC

Secrétaire honoraire :

L. DUBOIS



A la Mémoire du PROFESSEUR VENTRE
de l'École Nationale d'Agriculture de
MONTPELLIER

A Monsieur le PROFESSEUR GAY
de la Faculté des Sciences de
MONTPELLIER

A TOUS MES MAITRES

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude des
matières tannoïdes du vin

INTRODUCTION

Grâce à l'accroissement de nos connaissances dans l'ordre des sciences physique, chimique et biologique, et grâce au travail assidu d'un certain nombre de savants œnologues, la composition de cette antique boisson, le vin, se trouve de mieux en mieux connue depuis un demi-siècle.

Quels que soient les résultats acquis, de nombreux sujets d'études s'offrent encore au chercheur. C'est un de ces sujets que sur le conseil de notre Maître, le Professeur VENTRE, nous avons adopté comme domaine de recherches.

Les matières tannoïdes du vin sont encore bien mal connues et dosées.

Loin de nous d'avoir la prétention de résoudre le problème qui nécessitera le travail de nombreuses bonnes volontés. Nous souhaitons simplement que nos efforts n'aient pas été vains, qu'ils aient apporté leur petite pierre à la construction de l'édifice, qu'ils ouvrent à d'autres, et à nous-même, de nouvelles voies vers la connaissance de ces substances encore si rarement dosées dans le vin.

Quel peut être l'intérêt d'une étude sur les matières tannoïdes du vin ?

Sans insister sur le fait que des recherches, paraissant dépourvues d'intérêt pratique, ont abouti, bien souvent, à des résultats très utiles, remarquons que, dans le cas particulier d'une boisson, telle que le vin, mieux on connaît sa composition et les propriétés de ses constituants, plus on est apte à la rendre meilleure, mieux on peut, il est vrai aussi la falsifier, mais plus l'expert possède de moyens de déceler les falsifications.

Le mot tannoïde groupe un ensemble de substances, de compositions différentes et mal connues, mais voisines les unes des autres.

Toutes les matières tannoïdes du vin, ou certaines d'entre elles seulement, donnent au liquide de l'astringence ; suivant leur quantité et leur qualité, le vin peut être plus ou moins agréable à boire.

GAUTIER a montré, d'autre part, que la couleur des vins est intimement liée à ses matières tannoïdes ; il y a donc des chances pour que nos connaissances relatives à la stabilité de la couleur des vins, à son

intensité et à sa nuance, dépendent, non seulement de la composition générale de ce liquide, et plus spécialement de son pH, mais aussi de la nature des matières tannoïdes qu'il contient.

Les tanins sont des antioxygènes, ils gênent l'oxydation de divers constituants du vin par l'air dissous dans ce liquide, dont ils diminuent, par suite, la rapidité du vieillissement. Ils précipitent avec les sels ferriques en provoquant des casses.

Divers auteurs ont signalé l'action tannante des tanins du vin sur le cytoplasme des levures et des ferments de maladie dont ils gêneraient la multiplication.

Il y a lieu de rappeler enfin, ici, une pratique, couramment employée dans le but de clarifier les vins troubles, de traiter les vins malades et parfois aussi de rendre meilleurs les vins trop astringents, c'est celle du collage. Dans cette opération, le tanin entre en jeu, à tel point qu'on est souvent amené à traiter, au préalable, le vin qui n'en contient pas assez, par du tanin de la noix de galle.

Des essais préalables sur de petites quantités de vin permettent de déterminer les doses de tanin et de colle à employer, mais la connaissance de la composition du vin, parce qu'elle est insuffisante, ne permet pas de prévoir avec certitude la plus ou moins grande facilité avec laquelle se pourra faire le collage. La quantité de tanin entraînée par la colle varie, d'autre part, avec la dose et la nature de celle-ci.

Comme on le voit, un rapide coup d'œil sur la question pose des points d'interrogation dont l'élucidation est directement liée à un intérêt pratique.

Après avoir rappelé rapidement les principaux travaux effectués sur les tanins des noix de galle, parce qu'ils ont été les plus étudiés et qu'ils servent de types aux tanins pyrogalliques, — ils sont d'ailleurs intéressants en œnologie car utilisés au traitement des vins — nous adopterons une classification des tanins dans laquelle nous essaierons de situer le ou les tanins du vin que l'on appelle l'« œno-tanin ». Nous exposerons, d'autre part, succinctement l'état de nos connaissances relatives aux matières colorantes de ce liquide.

Les matières tannoïdes du vin feront ensuite l'objet d'une étude spéciale destinée à en perfectionner le dosage.

Nous résumerons en dernier lieu nos connaissances actuelles et nos propres études relatives à la teneur des vins en ces substances et au rôle de celles-ci en œnologie.

ÉTUDE QUALITATIVE DES MATIÈRES TANNOÏDES

On groupe sous le nom de matières tannoïdes, un ensemble de corps à fonctions phénoliques qui possèdent la propriété commune de donner avec les sels ferriques une coloration bleue ou verte.

Ces substances, acides et réductrices du nitrate d'argent, peuvent souvent se fixer sur les matières albuminoïdes sans que l'on puisse toujours les utiliser pour tanner les peaux, c'est-à-dire pour transformer celles-ci, en un cuir souple et imputrescible.

Les matières tannoïdes sont très répandues dans le règne végétal ; les tanins proprement dits y sont généralement accompagnés de substances tannoïdes non tanins, tels que des acides phénoliques simples, acide gallique par exemple, dont il est très difficile de les séparer à l'état pur.

Le critérium le plus pratique pour différencier les tanins des polyphénols non tanins est celui qui est basé sur leur propriété de précipiter la gélatine de ses sols ; d'autres propriétés, différentes suivant les tanins, ont permis de les classer en plusieurs groupes.

Très nombreux sont les travaux qui ont été effectués sur ces corps ; les plus importants sont ceux de l'Ecole de FISCHER et de celle de NIERENSTEIN sur les tanins des galles de Chine et d'Alep, sur la composition desquels nous sommes à peu près fixés actuellement ; ils ont servi de point de comparaison dans l'étude de tanins d'origines différentes, dont la composition et les propriétés varient, l'expérience le montre, avec les végétaux dont on les a retirés.

APERÇU DES TRAVAUX EFFECTUÉS SUR LES TANINS DES NOIX DE GALLE

Nous croyons inutile de faire ici une étude détaillée des travaux effectués sur les tanins des noix de galle ; des renseignements sont donnés par ordre chronologique sur ce sujet dans la thèse de

de la noix de galle, ce qui est en faveur de leur hypothèse d'après laquelle le tanin serait un glucoside (1908-1919) (34 à 42).

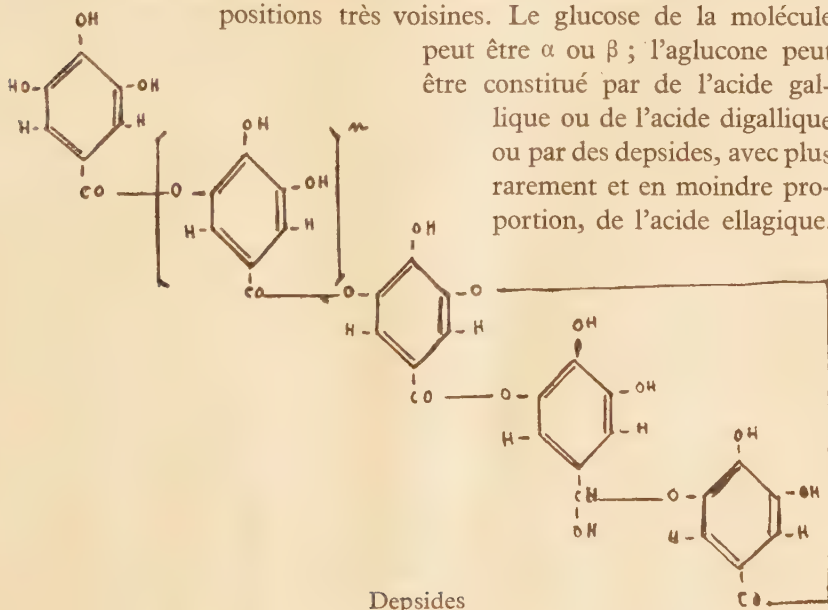
NIERENSTEIN, après avoir commencé par repousser cette hypothèse (1905) (94), finit par l'envisager favorablement (33). Ses travaux le conduisirent à considérer le tanin de la galle de Chine, non pas comme un pentagalloylglucose, mais comme un glucoside de depsides. Tous les tanins cependant ne seraient pas, d'après lui, des glucosides.

SISLEY (1922) (123), ILJIN (1909-1914) (62, 63, 66), KARRER, SALOMON et PEYER (1923) (68) arrivèrent à la conclusion que le tanin de la galle de Chine est un mélange de glucoses α et β , galloylés, de compositions très voisines ; leur mélange est la cause de leur caractère amorphe. Parmi les produits de leur hydrolyse, ils trouvèrent de l'acide ellagique en proportion variable.

Le tanin de la galle de Chine est en somme complexe ; le tanin turc (noix d'Alep) le serait encore davantage (KARRER, WIDMER et STAUB, 1922, 69) ; on conçoit que l'on puisse rencontrer des difficultés considérables dans l'étude d'autres tanins.

Des nombreux travaux effectués sur les tanins de la galle de Chine et d'Alep, on peut conclure qu'on a affaire à des hétérosides de compositions très voisines. Le glucose de la molécule

peut être α ou β ; l'aglucone peut être constitué par de l'acide gallique ou de l'acide digallique ou par des depsides, avec plus rarement et en moindre proportion, de l'acide ellagique.



CLASSIFICATION DES TANINS

Plusieurs classifications ont été proposées, basées soit sur l'origine des tanins : les uns, dits tanins pathologiques, provenant d'excroissances se développant sur les feuilles à la suite de piqûres d'insectes, les autres, les tanins physiologiques existant normalement dans les végétaux [WAGNER (1866)], sur les résultats pratiques obtenus en tannerie (déposant ou non, sur le cuir, une couche blanchâtre d'acide ellagique), sur les colorations obtenues avec les sels ferriques (STENHOUSE), soit encore sur leur teneur en carbone (TRIMBLE), ou leurs produits d'hydrolyse ou de décomposition par la chaleur. Parfois, plusieurs réactions successives sont utilisées.

Le lecteur est prié, si la question l'intéresse, de bien vouloir se reporter à la thèse de TUCAKOV (135).

Nous nous contenterons ici de nous baser, pour classer les tanins les uns par rapport aux autres, sur la classification de FREUDENBERG (43), et de distinguer comme lui deux groupes principaux :

- I. Les tanins hydrolysables ;
- II. Les tanins condensés.

I. LES TANINS HYDROLYSABLES

Par distillation sèche, ils donnent du pyrogallol, d'où leur nom de *tanins pyrogalliques*. Au contact des sels ferriques, ils se colorent et précipitent généralement en bleu noir. Ils ne précipitent pas par l'eau de brome.

Les uns sont des hétérosides : les autres ne contiennent pas de sucre dans leur molécule.

Les premiers, hydrolysés par les acides minéraux étendus ou par la tannase du *Penicillium glaucum* ou de l'*Aspergillus niger*, donnent du glucose, de l'acide gallique et généralement aussi de l'acide ellagique.

Certains d'entre eux, par hydrolyse, ne donnent comme acide, que de l'acide gallique (ces tanins sont de l'acide gallotannique pur) ou de l'acide ellagique (acide ellago-tannique). Dans les molécules de ces tanins, les noyaux benzéniques sont reliés au glucose par l'intermédiaire de l'oxygène.

Ex : Le penta m digalloylglucose de Fischer (voir page 12).

Ils sont peu colorés et facilement solubles dans l'eau.

Des tanins dérivés de l'acide ellagique, on n'a pu identifier d'une façon certaine que l'ellagitanin qui se trouve dans diverses plantes de la Chine, des Indes et de l'Amérique. La constitution de ce corps est mal connue ; on pense se trouver en présence d'un hétéroside de l'acide ellagique car, par hydrolyse, il donne du glucose et de l'acide ellagique (117).

Beaucoup d'extraits tannants renferment de l'acide ellagique ; ils sont très appréciés en tannerie parce qu'ils déposent sur le cuir une couche blanchâtre d'acide ellagique très recherchée par les tanneurs ; les extraits de chêne et de châtaignier contiennent toujours de l'acide ellagique à côté des tanins catéchiques. Les tanins des noix de galle donnent parfois par hydrolyse, de petites quantités d'acide ellagique.

Les depsides (formule page 13), qui ne donnent pas de glucose par hydrolyse, sont des esters d'acides phénoliques entre eux ou avec d'autres acides phénoliques : acide gallique, acide digallique, acide leucodigallique, acide lutéique, acide lécanorique.

D'autres tanins hydrolysables sont des esters d'acides phénoliques avec des polyalcools ; les composants acides peuvent être, outre les précédents, l'acide benzoïque, l'acide cinnamique.

II. LES TANINS CONDENSES

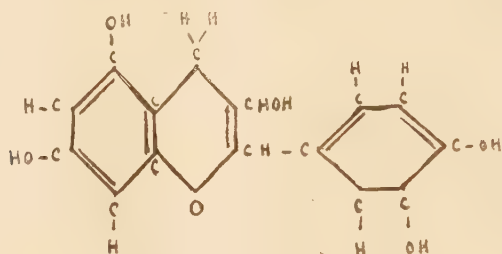
Tanins catéchiques ou phlobotanins.

Par distillation sèche, ils donnent de la pyrocatéchine ou pyrocatéchol, d'où leur nom de tanins pyrocatéchiques ou catéchiques. Au contact des sels ferriques, ils donnent une couleur verte. Ils précipitent par l'eau de brome.

Sous l'action des alcalis à chaud, ils donnent de l'acide proto-catéchique, presque toujours de la phloroglucine, et souvent des acides gras. Certains d'entre eux ne renferment pas de sucre. Ils ont nettement tendance à s'oxyder, à se polymériser et se condenser en donnant naissance à des produits très colorés : les phlobaphènes ou « rouges » tanniques. Ces produits amorphes, rouges ou bruns, insolubles, se forment en particulier par ébullition des tanins catéchiques en présence d'acides minéraux étendus.

Dans ces tanins, les noyaux phénoliques sont liés les uns aux autres directement par le carbone.

Le type de ces tanins condensés est celui du cachou que l'on extrait, soit du bois de l'Acacia catechu, soit du bois ou des fruits broyés de l'Areca catechu. C'est un anhydride de la catéchine du cachou (ETTI) (27) : la dl catéchine.

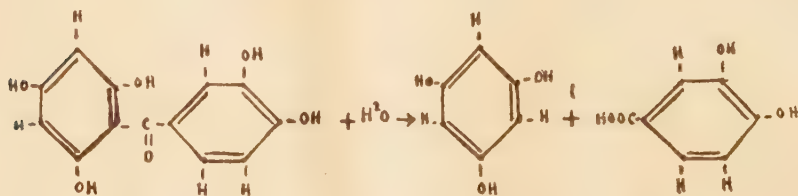


Catéchine

La d catéchine (ou catéchine b) s'extrait du gambir, produit obtenu par la dessiccation du suc de diverses lianes, principalement de l'Uncaria gambir. Elle cristallise avec 4 molécules d'eau, tandis que la dl catéchine cristallise avec 3 molécules d'eau seulement.

Par fusion alcaline, la catéchine donne de la phloroglucine et de l'acide protocatéchique. Par ébullition avec les acides étendus, elle se transforme peu à peu en un produit insoluble rouge (rouge de catéchine).

Les oxycétones aromatiques : maclurine (pentaoxybenzophénone) peuvent être classées ici : par hydrolyse sous l'action de la potasse concentrée et bouillante, elles donnent, en effet, de la phloroglucine et de l'acide protocatéchique.



Maclurine

Phloroglucine

Acide protocatéchique

Les anthocyanes des fleurs et des fruits et les matières colorantes flavoniques se rapprochent beaucoup des tanins catéchiques. Il s'agit d'anhydrides de rouges tanniques fournissant, eux aussi, par

fusion alcaline, de l'acide protocatéchique et de la phloroglucine » (WILLSTÄETTER) (142).

Les catéchines, comme les anthocyanes et les matières colorantes flavoniques sont, en général, des combinaisons de la phloroglucine avec un autre noyau benzénique (le plus souvent de la pyrocatéchine), soudées par trois atomes de carbone.

Signalons enfin qu'un grand nombre de tanins, de composition complexe et mal déterminée, renferment une proportion élevée de tanins catéchiques.

LES MATIÈRES TANNOÏDES DU VIN

Le vin a souvent une certaine astringence, il réduit le nitrate d'argent à l'ébullition, le permanganate de potassium à froid ; il fait flocculer la gélatine dans ses sols ; il donne, avec le perchlorure de fer et avec l'alun de fer, une coloration verte.

Certaines de ces réactions, celles de réduction, pourraient être provoquées par des constituants du vin différents des matières tannoïdes ; mais les autres montrent bien que le vin contient un ou plusieurs tanins qui se rapprochent de la catégorie des tanins catéchiques. On les réunit sous le nom d'œnotanin. Il serait intéressant de savoir si le vin contient des tanins non catéchiques et des polyphénols non tanins.

En ce qui concerne cette deuxième catégorie de corps, nous pouvons répondre par l'affirmative grâce à la séparation que nous avons pu réaliser de l'œnotanin et des polyphénols non tanins du vin : Nous pouvons obtenir, à partir d'un même vin, deux solutions qui, toutes les deux, donnent une réaction colorée en vert avec l'alun de fer et avec le perchlorure de fer, l'une d'elles seulement contenant des tanins capables de provoquer la flocculation de la gélatine dans ses sols. Les acides phénoliques du vin ou du moins certains d'entre eux, ont une composition très voisine de l'œnotanin, car ils se transforment à chaud en tanin, ou même très lentement à froid comme on peut le constater, après séparation de l'œnotanin, par l'apparition, au bout de quelques jours dans la solution de non tanin de la propriété de faire flocculer la gélatine.

Le vin ne contient-il pas, à côté des tanins catéchiques, un peu de tanin pyrogallique, en proportion trop faible pour permettre de le

déceler par l'apparition d'une coloration bleue avec les sels ferriques ? Une teinte bleutée peut d'ailleurs être obtenue au voisinage de la neutralité, serait-elle due à des tanins pyrogalliques ?

La séparation de ces substances à l'état pur et inaltéré à partir d'un milieu aussi complexe que le vin présentant des difficultés particulières, nous avons essayé de nous rendre compte de leur composition en les décomposant par hydrolyse ; nous nous sommes inspiré, dans ce but des modes opératoires indiqués par JACOMET (65) et TUCAKOV (135).

Après avoir évaporé dans le vide deux litres de vin, nous traitons le résidu par de l'alcool à 95° et séparons ensuite de l'insoluble la solution alcoolique. Celle-ci additionnée d'un peu d'eau destinée à maintenir les matières tannoïdes en solution, est distillée au bain-marie afin de récupérer l'alcool.

La solution aqueuse restant dans la chaudière est lavée à l'éther puis chauffée dans le vide pour éliminer l'éther en excès, tandis que l'éther ayant servi au lavage est conservé pour être étudié ultérieurement (solution éthérée a). Après addition d'eau distillée, de 5 cm³ d'acide sulfurique à 66° Bé, la solution aqueuse est complétée à 100 cm³ avec de l'eau distillée. Elle est alors maintenue 72 heures sous réfrigérant ascendant. Un précipité rouge brun s'est formé pendant ce temps ; nous le séparons du liquide par filtration de celui-ci sur creuset de GOOCH : ce sont des « rouges ». Le filtrat concentré dans le vide jusqu'à 10 ou 12 cm³ est lavé à l'éther, puis chauffé dans le vide afin d'éliminer l'excès d'éther tandis que l'éther ayant servi au lavage est conservé pour être étudié ultérieurement (solution éthérée b). Après défécation de la solution aqueuse par l'acétate neutre de plomb et élimination de l'excès de plomb par du sulfate de sodium, la présence d'un sucre réducteur dans cette solution est décelée par la liqueur de Fehling. L'essai exécuté au préalable dans un peu de solution déféquée de matières tannoïdes non hydrolysées avait été négatif.

Les solutions éthérées a et b sont soumises à l'évaporation spontanée ; le résidu, lavé rapidement à l'eau, donne, dans les deux cas, une solution qui présente les propriétés suivantes des solutions d'acides gallique et protocatéchique.

L'addition de cyanure de potassium donne une couleur rouge qui disparaît au repos pour laisser reparaître la couleur jaune primitive ;

elle reparait si on agite le liquide. Cette réaction colorée est caractéristique de l'acide gallique. Nous ne l'avons, il est vrai, pas obtenue aussi nettement qu'avec une solution d'acide gallique pur : la couleur rouge disparaissait pour devenir brun rosé et non jaune.

Par addition de chlorure ferrique, la solution, qui était légèrement jaune, devient verte comme dans le cas d'une solution très diluée d'acide gallique et d'une solution d'acide protocatéchique. L'addition d'un alcali à ce liquide le fait virer du vert au rouge : réaction caractéristique de l'acide protocatéchique.

Par lavage à l'éther du résidu des solutions a et b, suivi d'une nouvelle cristallisation, on obtient des cristaux plus purs d'acide gallique, aiguilles cristallines groupées en houppe, dont la solution aqueuse est incolore et qui présentent, avec le cyanure de potassium, les caractéristiques précédemment indiquées. Après addition de chlorure ferrique à cette solution, un alcali donne un précipité brun d'hydrate ferrique, mais la liqueur surnageante n'est pas rouge ; absence d'acide protocatéchique.

Les « rouges » desséchés à 102° puis pesés, sont additionnés de dix fois leur poids de potasse à 50% et chauffés très lentement au bain d'huile, deux heures entre 160 et 190° .

Après refroidissement, la masse est acidifiée par addition d'acide sulfurique dilué ; on filtre, on neutralise exactement par du bicarbonate de sodium. On lave à l'éther. La solution étherée (c) est mise à évaporer. Reste sur le filtre une masse amorphe soluble dans les alcalis (solution brun-noir), insoluble dans les acides.

Dans la solution (c) après évaporation de l'éther, nous avons pu caractériser de l'acide gallique et de l'acide protocatéchique. L'ensemble de ces corps donne une solution aqueuse astringente masquant le goût sucré dû à la phloroglucine, s'il y en a. Nous n'avons pu la caractériser dans cette solution.

En résumé, les matières tannoïdes du vin ou tout au moins certaines d'entre elles sont hydrolysables par l'acide sulfurique avec formation d'acide gallique, d'acide protocatéchique, de « rouges » et d'un peu de sucre réducteur.

Les rouges ou phlobaphènes, hydrolysés par un alcali, mettent en liberté de nouvelles quantités des mêmes acides phénoliques ; il reste comme résidu, une masse noirâtre soluble dans les alcalis, mais non dans les acides.

Les produits d'hydrolyse de l'œnotanin séparé des autres matières tannoïdes par l'acétate de zinc ammoniacal comprennent les corps précédemment indiqués. L'œnotanin paraît donc être un hétéroside comprenant dans sa molécule de l'acide protocatéchique et de l'acide gallique, à moins que ce soit un mélange de tanins protocatéchiques et de tanins pyrogalliques.

La teinte verte qu'il donne nettement avec l'alun de fer et le chlorure ferrique est caractéristique des tanins protocatéchiques, mais elle ne prouve pas l'absence d'une faible proportion d'un tanin pyrogallique.

Une teinte bleutée apparaît dans le vin au voisinage de la neutralité ; elle peut être due à la présence d'un tanin pyrogallique et des traces de fer contenues dans le vin ; elle peut simplement résulter de l'existence de traces d'acide gallique, car au voisinage de pH 7, la réaction colorée du fer sur l'acide gallique est très sensible. Cette réaction pourrait même être intéressante pour caractériser des traces de fer dans une solution si le ferrocyanure de potassium n'était pas encore plus avantageux à cet égard.

Par le formol en milieu chlorhydrique, et à l'ébullition (réaction de STIASNY) on précipite, d'après STIASNY (130) les tanins catéchiques, non les tanins pyrogalliques. D'autres auteurs ont signalé que des tanins pyrogalliques pouvaient être entraînés dans ces conditions, ce que nous avons nous-même constaté, en même temps que l'entraînement d'acides phénoliques non tanins, lorsque nous avons essayé d'utiliser cette réaction à la séparation quantitative des tanins catéchiques naturels du vin avec le tanin de la noix de galle du commerce avec lequel cette boisson avait pu être traitée.

Au point de vue qui nous intéresse actuellement, nous pouvions espérer que, s'il y avait des tanins pyrogalliques, une partie d'entre eux, seulement, seraient entraînés avec les tanins catéchiques, au cours de leur précipitation par le formol, de telle sorte que nous pourrions caractériser les autres dans le filtrat ; l'hydrolyse partielle de ces tanins pouvait par contre, il est vrai, gêner leur caractérisation.

Aussi avons-nous traité du vin de la façon suivante : après neutralisation de 500 cm³ de vin par de la soude concentrée, nous ajoutons 50 cm³ de Cl H pur et 100 cm³ de formol à 35 % ; après une demi-heure d'ébullition sous réfrigérant ascendant et filtration, il ne reste plus en solution qu'une petite partie des matières colorantes.

La solution, contient-elle aussi des tanins pyrogalliques?

A 4 ou 5 cc. de solution ajoutons 3 à 4 g. d'acétate de sodium cristallisé ; agitons ; faisons tomber quelques gouttes d'alun de fer à 1 % au besoin ; ajoutons un peu de soude 4 % petit à petit. Une coloration verte apparaît mais non pas une couleur bleue.

Par la gélatine, ces matières tannoïdes ne précipitent pas non plus. Cette propriété de précipiter par la gélatine apparaît, cependant, après concentration de la solution au cinquième de son volume, dans le vide sec ou au bain-marie, soit que l'action sur la gélatine ait alors pu être réalisée par une solution plus concentrée, soit que des matières tannoïdes non tanins se soient transformées peu à peu en tanins catéchiques. Ceci paraît plus vraisemblable car la solution concentrée au bain-marie précipite aussi par la gélatine lorsqu'elle a été ramenée à son volume primitif par addition d'eau distillée. La solution concentrée dans le vide donne un précipité moins abondant avec la gélatine, que le liquide concentré au bain-marie ; la chaleur ou l'oxygène a donc dans le deuxième cas favorisé la formation de tanin catéchique.

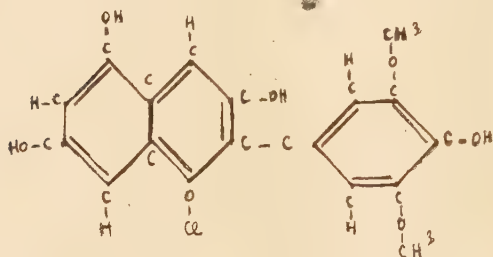
Si le vin contient du tanin pyrogallique à côté des tanins pyro-catéchiques et des polyphénols non tanins, ce n'est qu'en proportion très faible et nous n'avons pu le caractériser.

LES MATIÈRES COLORANTES DU VIN

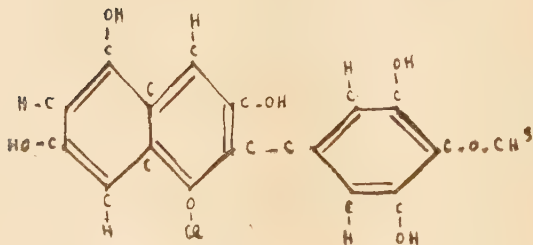
Nombreux sont les travaux qui ont été effectués sur les matières colorantes du vin ; le lecteur en trouvera une liste, en fin de ce travail, dans la partie réservée à la bibliographie. Ces substances présentant des caractères communs avec l'œnotanin dont il est difficile de les séparer complètement, nous sommes tout naturellement amené à envisager ici l'état actuel de la question. Les premiers, GAUTIER (1877) (49), puis LABORDE (1908) (75) envisagèrent une relation directe entre les matières colorantes et les matières tannoïdes, non colorantes, celles-là dérivant, d'après eux, de celles-ci.

Il faut arriver aux travaux de WILLSTAETTER (1915) pour trouver une explication précise de la composition des matières colorantes du vin qui se trouvent en effet voisines de l'œnotanin sans que l'on puisse affirmer qu'elles en dérivent.]

D'après WILLSTAETTER et ZOLLINGER (1915) (143), l'œnine (œno-side actuelle), dont ils ont préparé le picrate et le chlorure, serait un monoglucoside d'œnidine. Ils appellent œnidine (œnidol actuellement) un dérivé diméthylque de la delphinidine. La matière colorante des pellicules de cépages américains, l'ampélopsine, serait différente ; ce serait un glucoside de l'ampélopsidine, dérivé monométhylque de la delphinidine.

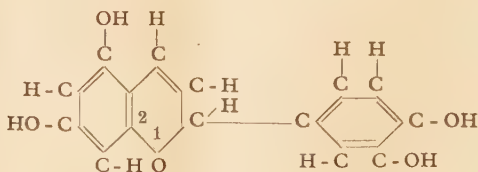


Chlorure d'œnidine



Chlorure
d'Ampélopsidine

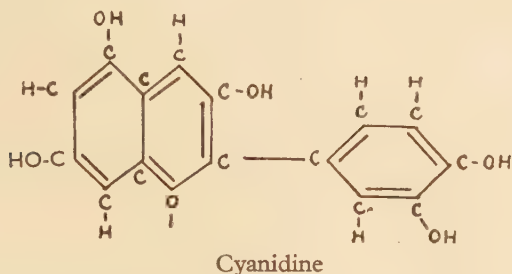
A partir de l'anhydride suivant de la catéchine, qui a les propriétés d'un tanin protocatéchique



ou à partir d'un tanin plus complexe contenant cette molécule, on peut concevoir la formation d'une anthocyane correspondant à la cyanidine par simple oxydation, avec apparition d'une double liaison supplémentaire et formation d'un sel d'oxonium.

C'est dire que les œnine et ampélopsine de WILLSTAETTER et ZOLLINGER, matières colorantes des raisins de vignes européennes

d'une part, américaines d'autre part, sont étroitement apparentées aux tanins catéchiqes.



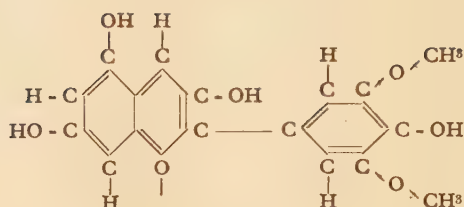
En 1916, WILLSTAETTER (144) reconnaît l'existence dans les divers cépages de 6 colorants dont l'œnine et l'œnidine constituent 80 à 90 % et qui diffèrent par le nombre de groupements méthoxyles (1 ou 2) et le nombre de molécules de glucose (0 à 2) contenues dans la molécule.

N'ayant pu précipiter sous la forme de picrate la matière colorante du vin dont il trouve la nuance changée par comparaison avec celle du raisin, il pense qu'elle s'est modifiée.

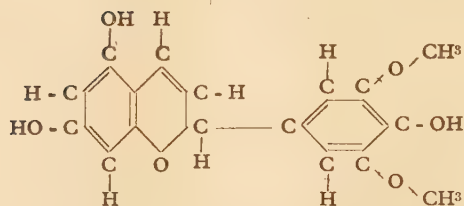
D'après RIBEREAU-GAYON (110) la modification subie par la matière colorante sous l'action d'une très légère aération ou pendant la fermentation est nulle ou très faible ; elle s'accroît au cours du vieillissement avec diminution des groupements méthoxyles.

Nous avons trouvé que, dans le vin rouge, même lorsqu'il a été préparé avec les raisins d'un seul cépage, il existe au moins deux matières colorantes ; l'une d'elles est séparée par notre méthode de dosage avec l'œnotanin non colorant dont elle paraît posséder la propriété de faire flocculer la gélatine dans ses sols (voir p. 41) ; c'est la raison pour laquelle nous la groupons avec le tanin non colorant sous le nom d'« œnotanin ».

La matière colorante ne flocculant pas la gélatine dans ses sols d'une part, celle qui la floccule et le tanin non colorant d'autre part, se déduiraient-ils les uns des autres par oxydation ou réduction avec transposition de doubles liaisons et apparition ou disparition d'oxygène tétravalent comme l'expriment les formules suivantes ou par modification du nombre de leurs groupements méthoxyles et de leurs fonctions phénols ?

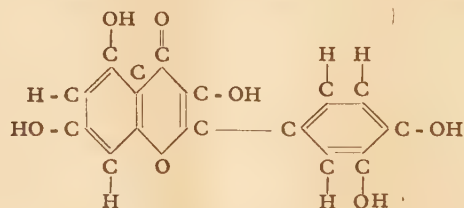


Oenidine



D'après FELLEBERG (141), les vins renferment aussi de la quercétine (ou quercitin ou quercetol), mais des traces seulement de ce corps qui, d'ailleurs, est insoluble dans les milieux peu alcoolisés ; par contre, ils contiendraient des quantités notables de quercitrin (ou quercitroside) qui est un hétéroside de la quercétine formé avec le rhamnose.

Les vins blancs fermentés sans la rafle ne contiendraient que 1 mg. environ de quercitrin par litre ; les vins blancs fermentés avec la rafle et les vins rouges en contiendraient 30 à 50 mg./l.



Quercétine

II

DOSAGE DES MATIÈRES TANNOÏDES DANS LES VINS

De nombreux procédés d'analyse des tanins ont été publiés ; aucun d'eux ne donne parfaitement satisfaction. Si on n'envisage que l'analyse d'une catégorie de tanins, comme celui de la noix de galle, en employant toujours la même méthode et en opérant dans des conditions bien déterminées, on peut obtenir des résultats comparables entre eux ; encore faut-il, pour pouvoir tirer une conclusion pratique de ces résultats, prendre la précaution de choisir une méthode correspondant à l'usage que l'on veut faire du tanin. C'est ce qui a été fait, dans l'industrie du cuir, par le choix d'une méthode officielle (65) basée sur l'adsorption des matières tannantes par la poudre de peau et la détermination des substances totales en solution, avant et après cette opération. Les résultats, ainsi obtenus, sont pratiquement utilisables dans l'industrie du cuir, quoique des « non tanins » soient aussi adsorbés par la poudre de peau, et cela parce qu'il en est de même au cours du tannage des peaux ; la méthode à la poudre de peau est une représentation assez exacte de l'aptitude au tannage, comme le montrent les expériences de John YOUL et R. W. GRIFFITH (56).

Dans le cas du vin, il est plus difficile de préciser en vue de quel rôle du tanin, et, d'une façon plus générale, des matières tannoïdes, on désire en évaluer la concentration dans cette boisson ; théoriquement, il faudrait connaître le poids des différentes matières tannoïdes, leur composition et leurs propriétés. Ces résultats n'ayant encore pu être atteints, on a essayé de doser en bloc tous les tanins, ou même toutes les matières tannoïdes. Les différentes méthodes peuvent être classées en plusieurs groupes ; dans chacun d'eux, nous ne signalerons que les plus importantes de celles qui ont été spécialement mises au point pour l'analyse du tanin dans le vin.

PREMIER GROUPE DE MÉTHODES DE DOSAGE

MÉTHODES BASÉES SUR LA PROPRIÉTÉ DU TANIN DE SE FIXER SUR LES MATIÈRES ALBUMINOÏDES : GÉLATINE, PEAU, BOYAUX DE MOUTONS, SOIE.

L'augmentation de poids de ces substances est théoriquement égale au poids de tanin primitivement contenu dans la prise d'essai. En fait, l'adsorption des tanins est complète, ou presque, mais des non tanins sont aussi fixés.

Citons la *méthode d'Aimé Girard* (1882) (54 et 55) qui emploie la corde ré de violon (boyaux de mouton purifiés et blanchis, mais n'ayant pas subi le dernier polissage à l'huile.)

Les résultats sont comparables entre eux, mais la méthode est délicate et longue.

1^o Il faut employer des boyaux très bien nettoyés et dégraissés par macération dans le benzène, ne contenant pas de substances solubles qui passeraient dans le vin, ni des matières grasses qui gêneraient la fixation des tanins en empêchant le liquide de mouiller la corde, et qui pourraient se décomposer au cours du séchage.

2^o Il faut tenir compte de l'humidité du boyau ; or celui-ci reprend facilement son humidité.

3^o Il faut laisser les morceaux de boyau dans le vin, pendant plusieurs jours, et encore toutes les matières tannoïdes, avons-nous constaté, ne sont-elles pas fixées généralement.

Des méthodes de ce groupe, améliorées par exemple par des procédés chimiques (voir le 3^o groupe de méthodes), pourraient être intéressantes, malgré leurs inconvénients, pour faire l'étude du rôle des tanins dans le collage des vins par des matières albuminoïdes.

DEUXIÈME GROUPE DE MÉTHODES DE DOSAGE

MÉTHODES BASÉES SUR LA PROPRIÉTÉ DES MATIÈRES TANNOÏDES D'ÊTRE PRÉCIPITÉES PAR LES SELS DE CERTAINS MÉTAUX ET PAR LES ALCALOÏDES.

On peut, soit doser, par retour, la quantité de métal précipité, soit doser les matières tannoïdes elles-mêmes, précipitées (3^o groupe de méthodes).

Les auteurs qui ont essayé de mettre au point de telles méthodes ont rencontré des écueils qu'ils n'ont généralement pu tous éviter. Comme MANCEAU le montre dans sa thèse (84) :

- 1° La précipitation du tanin est rarement complète ;
 - 2° La composition du précipité varie avec les conditions de la précipitation, la concentration en particulier ;
 - 3° Au cours du lavage du précipité, sa composition varie.
- Nous ajouterons que :
- 4° Lorsque la précipitation du tanin est complète, des polyphénols non tanins sont également précipités.

Des méthodes de ce groupe n'auraient un intérêt que dans le cas où elles précipiteraient la totalité des tanins sans entraîner de polyphénols non tanins, ou bien si elles dosaient en même temps la totalité des matières tanniques : tanins et polyphénols non tanins, et celles-là seulement.

Parmi les meilleures méthodes de ce groupe citons la *Méthode Laborde* (1884) (51 et 77) qui précipite les matières tanniques du vin par l'acétate de mercure, en présence d'acétate d'ammonium dans le but d'empêcher la précipitation de l'oxyde de mercure par certains acides minéraux ou organiques du vin. Cet auteur titre la liqueur mercurique par une solution de chlorure stanneux $\text{Cl}^2 \text{ Sn}$, préalablement titrée en HgO par une liqueur de chlorure mercurique $\text{Cl}^2 \text{ Hg}$ pur à 1 %; c'est au moyen de cette même solution qu'il titre l'excès de Hg O non précipité. D'où la quantité de mercure précipité et fixé aux matières tanniques, et par suite la quantité de matières tanniques, sachant que le rapport de combinaison des matières tanniques et de HgO est 1.

LABORDE a trouvé la relation entre Hg O et les matières tanniques fixées, en poids, par comparaison entre les résultats obtenus par la méthode volumétrique et la méthode pondérale, qui consiste, à peser le précipité après dessiccation. Dans ses essais, le rapport

$\frac{T}{\text{Hg O}}$ est resté compris entre 0,95 et 1,04 ; le plus souvent entre 0,98 et 1,02. Il signale lui-même que « pendant la dessiccation à l'étuve, le précipité se décompose partiellement, car une partie du mercure se vaporise ». Donc, le rapport $T/\text{Hg O}$ pourrait être inférieur à 1.

Cela correspond aux constatations qui ont été faites par LABORDE en comparant sa méthode à celle d'autres auteurs :

Ses résultats sont plus élevés que par la méthode GIRARD, ce qui se conçoit puisque d'après nos constatations GIRARD ne dose pas toutes les matières tannoïdes ; ils sont également plus élevés que par la méthode CARPENI (avec titrage à chaud, ou encore plus qu'avec titrage à froid) qui ne dose pas, non plus, toutes les matières tannoïdes comme le montre notre étude de la précipitation de celles-ci par l'acétate de zinc ammoniacal (1) ; ils sont encore plus élevés que par la méthode à l'acéto-tartrate de plomb (dosage en volume ou en poids).

La question de ce coefficient mise à part, nous avons constaté qu'on pouvait obtenir, par la méthode LABORDE, des résultats constants et comparables, avec une erreur relative inférieure à 13 %, à condition d'opérer dans des conditions bien déterminées, avec une liqueur de chlorure stanneux titrée au moment même du dosage.

Une cause d'erreur non négligeable est la durée de contact de la solution mercurique et du précipité ; plus elle est longue et plus ce dernier se charge en mercure, le rapport $2/\text{HgO}$ diminuant et les résultats devenant par suite de plus en plus élevés, si le même coefficient est toujours employé.

Durée de contact du précipité et de la solution	Tanin de la noix de galle trouvé par litre, avec le coefficient $T/\text{HgO} = 1$, dans une solution à 1 ⁰ / ₁₀₀ de ce tanin non purifié
1 min.	1,18
2 »	1,37
3 »	1,24
5 »	1,25
15 »	1,36
30 »	1,45
1 heure	1,60

Pratiquement, au bout de 24 heures de contact, l'insolubilisation du mercure est terminée.

Pour le dosage la durée de contact ne doit pas excéder 5 minutes, même si l'on constate qu'après filtration un dépôt blanc se forme au sein du liquide ; dans ces conditions, les erreurs sont réduites au minimum.

(1) Voir page 36.

Le plus gros inconvénient du dosage réside dans la facile altération de la solution de chlorure stanneux : elle doit être titrée avant chaque dosage, ou plusieurs fois au cours d'une série de dosages, ce qui complique les manipulations et augmente les causes d'erreur. D'après MM. FERRE et ARCHINARD (15), on peut appliquer avec avantage, pour le dosage du mercure, la méthode cyanoargentimétrique de DENIGES (22).

Méthodes Roos, Cusson et Giraud (1890) (112). — C'est un procédé très simple qui consiste à précipiter la totalité des matières tanniques du vin par une solution d'acéto-tartrate de plomb, préalablement titrée par une solution de tanin pur. Il a l'inconvénient de déterminer la fin de la réaction au moyen de touches au sulfure de sodium (apparition d'une auréole brune de SPb autour de la goutte déposée sur double papier filtre à partir du moment où tout le tanin a précipité) sans qu'aucune variation de coloration ne permette de prévoir le moment où il est utile de les faire.

De plus, une partie du plomb est précipitée par d'autres composants du vin ; il se forme des tartrates, malates, citrates et succinates. La méthode ne peut donc être utile que pour comparer des vins qui ne diffèrent les uns des autres, au point de vue des substances précipitées par le plomb que par le tanin, ce qui est un cas particulier.

Sur une solution de tanin pur, les résultats sont bons :

Titre de la solution de gallotanin ‰	Nombre de cm ³ de liqueur d'acéto-tartrate de Pb	Résultats calculés à partir du nombre trouvé pour la solution de tanin à 5‰
5	93 ; 9, 1 ; 9, 2, 9, 2 — 9,2	9,2
4	7,4 ; 7,5 — 7,45	7,36
2	3,8 ; 3,6 — 3,7	3,68
1	2,1 ; 1,8 — 1,84	1,84

Si on titre, comme l'indiquent les auteurs, par rapport à une solution de tanin à 5 ‰, on voit que l'erreur relative, pour des vins ne contenant pas moins de 1 ‰ de matières tanniques, ne dépassera pas 6 % toutes choses égales par ailleurs.

BONIFAZI et CAPT (1931) (9) dosent le tanin dans le thé, après précipitation par l'acétate de cuivre, par dosage de l'excès de cuivre dans la solution filtrée, par la méthode de HAEN et Low.

Nous avons essayé de doser les tanins du vin, après précipitation par l'acétate de cuivre et dosage du cuivre dans le précipité et non pas dans la solution filtrée, en nous inspirant de la Méthode SIERRA (122) (modification de la méthode de HAEN et LOW). Malheureusement, le précipité obtenu était difficile à séparer du liquide. Cet inconvénient n'existe pas dans le cas d'une solution de tanin de la noix de galle, mais la méthode doit être vérifiée si on veut l'utiliser à l'analyse d'autres tanins.

Mode opératoire : à 10 ou 20 cm³ de solution de tanin, de concentration voisine de 0,5 à 4 ‰ et portée à l'ébullition, ou à une prise moindre de solution plus concentrée, diluée à 10 ou 20 cm³ avec de l'eau distillée, ajouter un même volume d'une solution saturée d'acétate de cuivre. Filtrer, laver le précipité à l'eau chaude ; le dissoudre dans de l'acide nitrique dilué ; compléter à 50 cm³ avec de l'eau distillée. Mettre cette solution dans une burette, la verser dans un vase à précipiter, agité continuellement et contenant la solution suivantes :

20 ou 30 cm³ de IK N/5 environ ;
10 gouttes de NO³ Ag N/10 ;
5 cm³ d'empois d'amidon ;
20 ou 25 cm³ d'une solution d'hyposulfite
de sodium N/500.

Dès qu'il y a un excès de cuivre, le liquide vire au bleu grisâtre. Opérer par comparaison avec une solution de tanin pur de titre connu. Le virage est facile à déceler lorsque le titrage n'exige pas plus de 35 cm³ de solution de tannate de cuivre ; maximum de précision pour 15 à 30 cm³ de cette solution. La prise de tanin doit être comprise entre 0,01 g. et 0,04 g. de ce corps. Erreur relative inférieure à 8 %.

TROISIÈME GROUPE DE MÉTHODES DE DOSAGE

Après avoir signalé l'existence de procédés de dosage consistant à déterminer l'accroissement de poids d'un adsorbant albuminoïde des matières tannoïdes (1^{er} groupe) ou dosant le métal ayant précipité avec celles-ci, (2^e groupe) nous réunissons ici *les méthodes basées sur le dosage des matières tannoïdes par leurs propriétés réductrices,*

ces substances ayant été séparées de leur solution et des autres matières réductrices qu'elle contient au moyen de matières albuminoïdes, d'alkaloïdes ou de sels métalliques.

On peut, soit doser directement le pouvoir réducteur du précipité, soit effectuer la différence des pouvoirs réducteurs, déterminés dans les mêmes conditions, de la solution de matières tannoïdes, avant et après en avoir séparé ces corps.

Ces méthodes tombent sous le coup des critiques formulées précédemment, mais elles ont l'avantage de ne doser, parmi les substances séparées avec les matières tannoïdes, que celles-ci et celles qui, comme elles, sont réductrices vis-à-vis de l'oxydant utilisé. On peut, d'autre part, toujours effectuer le dosage volumétriquement.

Lorsqu'on emploie de la poudre de peau (81) LÖWENTHAL, 1860), ou des boyaux (84) (MANCEAU, 1897), le procédé est long parce qu'il faut laisser plusieurs jours en contact la solution de substances tannoïdes et la matière fixatrice.

Il est moins long avec de la soie décreusée (138), (VIGNON, 1898), le contact étant suffisant, d'après l'auteur, au bout de 4 ou 5 heures.

Lorsqu'on emploie des sels métalliques, le dosage est plus rapide ; les anciennes méthodes ne peuvent être très appréciées, malgré cet avantage, parce qu'elles ne séparent pas d'une façon satisfaisante, soit la totalité des matières tannoïdes que contient une solution, soit parmi celles-ci, « les tanins » sans entraîner les « polyphénols non tanins ». Nous croyons avoir mis au point une formule plus intéressante.

Voici quelques-unes de ces anciennes méthodes, classées d'après l'oxydant utilisé.

Absorption d'oxygène par les matières tannoïdes, en milieu alcalin. — *La Méthode de Gautier* (48) consiste à précipiter le tanin par de l'acétate de cuivre, à laver le précipité à l'eau alcoolisée jusqu'à élimination complète de la matière colorante qui, d'après l'auteur, resterait soluble. Le précipité est alors introduit dans un flacon jaugé, rempli d'oxygène, et additionné d'ammoniaque. Après avoir fermé le flacon, on agite de temps en temps. Au bout de 24 h. on détermine le volume d'oxygène absorbé.

THOMSON (1902) (132) se sert d'eau oxygénée comme oxydant.

Oxydation par l'iode. — *Méthode de Boudet* (1906) (10) : il titre l'excès d'iode par l'hyposulfite.

Emploi de la Liqueur de Fehling. — *La méthode Havelka* (60) dont le principe a été repris plus tard par ASTRUC et CASTEL (1933) (1) consiste à utiliser les propriétés réductrices des matières tannoïdes pour réduire la liqueur de Fehling suivant le procédé Bertrand.

ASTRUC et CASTEL déterminent la différence entre le pouvoir réducteur du vin et celui de ce même liquide, préalablement déféqué (MnO^4K et sous-acétate de plomb). Ils comparent au pouvoir réducteur d'une solution de tanin pur étalon. Ils dosent ainsi les matières tannoïdes totales. COLLIER (15) signale l'influence de la durée d'ébullition du liquide et de l'intensité du chauffage, et celle de la durée de dépôt de l'oxydule de cuivre, il souligne le fait que les quantités de permanganate de potassium utilisées à la défécation du vin varient beaucoup d'un opérateur à l'autre ; or les pouvoirs réducteurs croissent avec les quantités de permanganate ajoutées, au lieu de diminuer jusqu'à un minimum, comme on est conduit à le prévoir ; des sels manganeux passent dans le filtrat, dont ils augmentent d'après l'auteur, le pouvoir réducteur vis-à-vis de la liqueur de Fehling.

D'autre part, le précipité de sous-acétate de plomb retient du glucose ; du plomb enfin qui reste dans le filtrat, nuit à la bonne formation de l'oxydule de cuivre.

COLLIER conseille d'appliquer une méthode de dosage analogue à celle que MM. HERTZFELD, puis SAILLARD, ont imaginée pour doser de petites quantités de sucres réducteurs dans de grandes quantités de saccharose. SAILLARD chauffe au bain-marie porté à une température déterminée, et pendant un temps assez long, également déterminé. Il filtre, aussitôt après, sur un filtre en pâte de verre.

Pour effectuer la défécation, COLLIER conseille la méthode au sulfate mercurique de SEMICHON et FLANZY (118).

EMPLOI DE PERMANGANATE OU DE BICHROMATE DE POTASSIUM

Les méthodes, très nombreuses qui utilisent ces oxydants, diffèrent entre elles par le réactif utilisé pour séparer le tanin de la solution à titrer et par les conditions dans lesquelles se fait l'oxydation.

Tantôt le pouvoir réducteur de la solution de tanin est déterminé avant et après la précipitation du tanin, la différence entre les deux

nombres obtenus étant ensuite calculée ; tantôt c'est celui du précipité que l'on détermine directement.

Certains auteurs effectuent l'oxydation à la température ordinaire, d'autres à des températures plus élevées, ou même à l'ébullition. L'oxydation des matières tannoïdes est plus ou moins complète suivant la température à laquelle agit le permanganate, la température suffisant à une oxydation complète étant plus ou moins élevée suivant la nature des matières tannoïdes. Certains auteurs se sont attachés à réaliser l'oxydation d'une façon complète, soit en faisant agir le permanganate de potassium à température élevée, soit en se servant à l'ébullition, de bichromate de potassium en milieu sulfurique.

La méthode de LÖWENTHAL (1860) (81) est basée sur l'adsorption du tanin par une substance convenable (noir animal, poudre de peau) et sur l'emploi à froid d'une liqueur titrée de permanganate de potassium. Les méthodes suivantes en dérivent.

GANTTER (1891) utilise le permanganate de potassium à l'ébullition pour titrer des solutions pures de tanin. Dans ces conditions : 1 g. 4 de tanin de la noix de galle correspond à 3 g. 988 de $Mn O^4 K$.

MANCEAU (1895) (84) fait tremper des cordes à boyau, pendant une semaine, dans la solution à doser ; les titrations se font avec des liqueurs de permanganate de potassium, et à froid en présence d'indigotine.

VIGNON (1898) (138) fait adsorber le tanin par de la soie décreusée (4 à 5 heures) ; titrage à froid par une liqueur N/10 de permanganate de potassium, en présence de carmin d'indigo.

Cet auteur utilise le coefficient de NEUBAUER, vérifié par SISLEY : 1 cm^3 de $Mn O^4 K$ N/10 correspond à 0,004155 g. de gallotanin.

Quelles que soient ces méthodes, une certaine quantité de polyphénols non tanins sont dosés avec les tanins, c'est ce qu'on a voulu éviter, avec plus ou moins de succès, en précipitant les tanins par de l'acétate de zinc ammoniacal.

La méthode Carpeni (1875), modifiée par SISLEY (1893) (125), employa, la première, ce réactif, en vue d'analyses quantitatives de tanins ; le titrage était effectué par une liqueur de permanganate de potassium, à froid et en présence de carmin d'indigo. SISLEY a introduit avec succès le carmin d'indigo dans le but de l'utiliser, non seulement comme indicateur colorant de fin de réaction, mais aussi comme limitateur d'oxydation, ce corps s'oxydant, avec change-

ment de coloration, avant certaines matières organiques non tannoïdes, les matières tannoïdes étant au contraire, oxydées avant lui.

DAMOISEAU-ARPIN (1903) (21) applique cette méthode à l'analyse des sumacs.

KRAMSKY (1905) (74) précipite les tanins par l'acétate de zinc ammoniacal ; il pèse le précipité avant et après incinération.

Philippe MALVEZIN (1911) (83) emploie aussi l'acétate de zinc ammoniacal et une liqueur de permanganate de potassium qu'il fait agir vers 60-70°.

Michel DURAND (1928) (25) effectue aussi la précipitation des tanins par l'acétate de zinc ammoniacal, mais à l'ébullition ; ayant constaté que, dans ces conditions, du gallate de zinc et des composés analogues précipitaient aussi, il lave, au préalable, l'extrait aqueux à l'éther, lorsque l'acide gallique ou des phénols analogues sont abondants. Cette méthode ne peut être appliquée aux tanins du vin qui seraient en partie entraînés par l'éther. L'auteur n'opère pas à froid, car lorsque l'extrait aqueux contient de l'amidon et des mucilages, la filtration du précipité obtenu à froid est lente ; pendant ce temps, le milieu étant alcalin, du tanin s'oxyderait.

Le titrage se fait par le permanganate de potassium, entre 60 et 90°, à une température variable avec la nature du tanin à doser.

60 à 70° pour les tanins pyrogalliques solubles dans l'acétone ;

70 à 80° « « « pyrocatéchiques ;

80 à 90° « « « insolubles dans l'acétone, solubles dans l'eau.

GILLOT, CORDEBARD et TUCAKOV (1934) (135) basent leur méthode de dosage sur la précipitation à froid des tanins par une solution d'acétate de zinc, moins ammoniacale que celle de leurs prédécesseurs (Tableau V ; p. 48) et sur l'oxydation complète du précipité par un excès de bichromate de potassium en milieu sulfurique et en présence de nitrate d'argent ; l'excès de bichromate, après précipitation de l'excès d'argent par du chlorure de sodium, est dosé par une liqueur N/10 de sulfate ferreux, des touches sur ferrocyanure de potassium indiquant la fin de la réaction.

ESSAIS DE MISE AU POINT

D'après les auteurs de la méthode précédente de dosage des tanins, contrairement à ce que l'on observe avec le permanganate de potassium,

le pouvoir réducteur des composés tannoïdes vis-à-vis du bichromate de potassium est toujours en rapport avec leur teneur en oxygène, de telle sorte qu'il est ainsi possible de titrer rigoureusement un tanin, en déterminant son coefficient de réduction. Etant donné que nous sommes peu fixés sur la composition des matières tannoïdes du vin, il ne nous paraît pas avantageux d'en effectuer le dosage en nous basant sur leur complète oxydation ; ceci, à moins que nous ne désirions connaître tout spécialement leur pouvoir réducteur ; encore faudrait-il pouvoir déterminer le pouvoir réducteur de chaque matière tannoïde, ou même de leurs diverses fonctions réductrices. Si, d'autre part, on effectue le titrage à chaud, il est indispensable d'avoir très bien purifié le précipité contenant les matières tannoïdes ; d'autres constituants du vin sont en effet oxydables par le permanganate et le bichromate de potassium à chaud, en particulier les sels de certains acides organiques, difficiles à séparer dans des conditions telles que les matières tannoïdes ne soient, elles-mêmes, modifiées. Il est plus simple, et moins sujet à des causes d'erreur, de faire agir le permanganate de potassium à froid, en opérant toujours dans les mêmes conditions.

Ayant constaté la précision insuffisante des méthodes anciennes de dosage qui ne séparent pas bien les tanins, des polyphénols non tanins, nous avons essayé de mettre au point une méthode comblant cette lacune. Les réactions colorées données par les polyphénols avec le chlorure ferrique ou avec l'alun de fer ne permettant pas de différencier les tanins des polyphénols non tanins, nous avons choisi, comme réactif qualitatif, la solution de gélatine dont les micelles flocculent sous l'action des matières tannantes seulement ; le choix de ce corps a, au point de vue œnologique qui nous intéresse plus spécialement ici, l'avantage de faire une distinction entre les matières tannoïdes qui ont une influence prépondérante sur le collage du vin et celles qui n'agissent pas ou seulement d'une façon indirecte ou secondaire ; il a aussi son intérêt dans l'industrie de la tannerie. Nous n'avons pu malheureusement réaliser avec la gélatine une séparation quantitative de ces deux catégories de matières tannoïdes, cette substance albuminoïde entraînant avec elle des tannoïdes qui seuls, ne sont pas capables de la faire flocculer, et n'adsorbant pas la totalité des tanins.

La gélatine peut seulement nous indiquer si, dans une solution, il y a des tanins ou non, parce que les tanins la font flocculer.

Après des essais infructueux, nous nous sommes adressé à l'acétate de zinc en solution ammoniacale (formule adoptée par le Laboratoire Municipal de Paris), espérant que ce réactif, employé par de nombreux auteurs (CARPENI, SISLEY, MALVEZIN, MICHEL DURAND...) donnerait bien les résultats désirés.

Nous avons été frappé par le fait suivant : alors que, dans le cas d'une solution de tanin dans de l'eau alcoolisée à 9°, le précipité est beaucoup plus réducteur vis-à-vis du permanganate de potassium que le filtrat (ce dernier pouvant contenir des aldéhydes peut-être un peu réducteur, vis-à-vis de ce réactif), le précipité obtenu dans le cas des vins est nettement moins réducteur que le filtrat (voir le Tableau I).

La différence, signalée ici, vient-elle de ce que le vin contient une proportion importante de polyphénols autres que les tanins, ou de ce que les tanins sont, dans ce liquide, plus mal précipités par l'acétate de zinc que dans une solution hydro-alcoolique ? Lorsqu'on effectue la précipitation à l'ébullition, comme le conseillent certains auteurs, la précipitation est plus grande ; on peut se demander, si elle est complète. ~~.....~~

*Nombre de cm^3 de $\text{Mn O}_4 \text{ K N}/10$ utilisés pour 10 cm^3
de solution analysée.*

Précipitation	Filtrat	Précipité lavé	Total calculé	10 cm^3 dosés direct.
à froid	5,85	2,95	8,8	8,85
à l'ébullition	4,05	4,5	8,55	

A l'ébullition, une petite partie des tanins, oxydée, échappe au dosage.

Ayant constaté qu'après précipitation des tanins du vin par de l'acétate de zinc ammoniacal, le filtrat pouvait encore donner un précipité si l'alcalinité diminuait, soit que de l'ammoniac se dégage, soit qu'on ajoute de l'acide sulfurique, nous avons essayé de trouver les conditions optima d'alcalinité, en vue de réaliser, aussi bien que possible la précipitation des tanins du vin.

TABLEAU I

Pour 10 cm ³ de solution analysée	Nombre de cm ³ de MnO ⁴ K N/10 utilisés			
	Filtrat	Précipité lavé	Total calculé	10 cm ³ dosés directement
Gallotanin à 5 ‰ + alcool 9 ‰	2,5	9,9	12,4	12,6
Vin rouge	4,65	3,5	8,15	8,4
Vin blanc	2,45	0,4	2,85	2,8
Vin de Jacquez.....	5,3	2,7	8,	8,25

L'influence du pH sur la précipitation des tanins par l'acétate de zinc ammoniacal, explique les différences constatées suivant que l'on opère à froid ou à l'ébullition, une partie de l'ammoniac contenu dans le liquide étant volatilisée au cours de celle-ci.

Nos essais antérieurs, ainsi que les travaux de TUCAKOV publiés ultérieurement avaient montré que les tanins n'étaient pas entièrement précipités si le milieu était trop alcalin; la formule d'acétate de zinc ammoniacal de TUCAKOV (Tableau V) ne nous donna pas, cependant, dans le cas du vin, les résultats espérés; elle contient le minimum d'ammoniaque nécessaire pour maintenir l'acétate de zinc en solution, en milieu ammoniacal. Nous l'avons prise comme base de nos essais.

Expériences avec des solutions de gallotanin et d'acide gallique

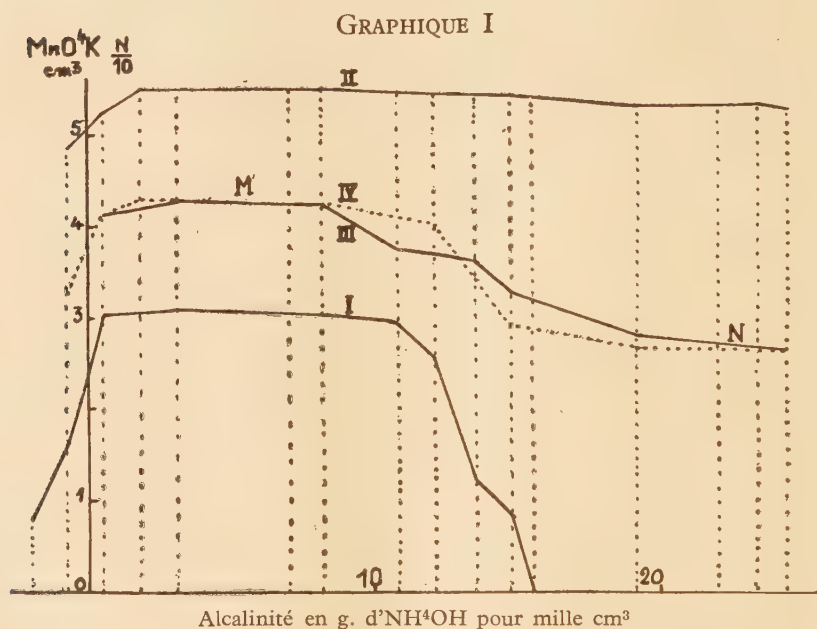
En vue de déterminer une composition meilleure du réactif destiné à précipiter l'œnotanin de sa solution, nous avons tracé des courbes de précipitation en portant, en abscisses, les variations d'alcalinité, et en ordonnée, les quantités de matières tannoïdes précipitées, déterminées par oxydation par Mn O⁴K N/10 en présence de carmin d'indigo et exprimées en cm³ de cette liqueur pour 10 cc. de solution dosée.

Nous avons tracé ces courbes (voir graphique I) :

1^o Avec une solution de gallotanin à 2,5 ‰ (Courbe II).

2^o Avec une solution d'acide gallique à 1^o ‰ (Courbe I)

3° Avec des mélanges des deux solutions précédentes (Courbe III : mélange à volumes égaux).



La courbe IV correspond aux résultats que l'on aurait dû théoriquement trouver.

Nous avons constaté que, pour des alcalinités assez variables, la quantité de gallotanin précipité varie peu, cette légère variation paraissait correspondre, par comparaison avec la courbe de l'acide gallique, à de très petites quantités d'acide gallique contenues dans ce tanin.

Le gallate de zinc ne précipite bien, au contraire, que dans une zone assez étroite de pH.

La zone de précipitation complète du gallotanin, déborde du côté des alcalinités élevées, sur la zone de non précipitation de l'acide gallique.

Cela faisait prévoir, et c'est ce que nous avons constaté, que les courbes obtenues avec les mélanges des deux solutions précédentes, celle à 2,5⁰-₀₀ de gallotanin et celle à 1⁰-₀₀ d'acide gallique présenteraient un maximum M correspondant à la précipitation totale des matières tannoïdes, et une partie horizontale N pour des alcalinités plus grandes, relative à la précipitation du gallotanin seul.

La construction d'une telle courbe est intéressante à envisager si l'on désire déterminer la pureté d'un gallotanin relativement à sa teneur possible en acide gallique.

La courbe II du graphique I, par exemple, présenterait un palier maximum parfaitement horizontal si le gallotanin était parfaitement pur ; elle montre que pour 0,025 gr. de gallotanin de 10 cm³ de solution,

5 cc 3 de MnO⁴ K N/10 correspondent à x g. de gallotanin pur.
0 cc 3 de MnO⁴ K N/10 correspondent à y g. d'acide gallique.

Or : 1 cm³ de Mn O⁴ K N/10 correspond à 0.00306 g. d'acide gallique pur et sec.

Donc, dans 0,025 g. de gallotanin analysé se trouvent :

$$0,00306 \times 0,3 = 0,000918 \text{ d'acide gallique ;}$$

ce tanin contient donc : $\frac{0,000918 \times 100}{0,025} = 3,67$ d'acide gallique

p. 100. La construction de la courbe en question peut servir à l'analyse d'un extrait tannant du point de vue de sa teneur en tanins et polyphénols non tanins, la distinction de ces différents corps ayant vraisemblablement de l'importance dans l'industrie de la tannerie.

Etant donnée la longueur d'une telle opération, il paraît préférable d'effectuer simplement le dosage des tanins + polyphénols non tanins (T + P) en respectant les conditions qui donnent le maximum de la courbe et celui des tanins (T) en réalisant, pour leur précipitation, les conditions qui donnent un point du palier de la courbe.

Nous verrons plus loin qu'une autre méthode convient mieux au dosage des matières tannoïdes totales.

Pour le dosage des tanins, il faut que leur précipitation soit complète, et que le précipité n'entraîne pas d'autres matières réductrices à froid vis-à-vis du permanganate de potassium ; sinon par lavage, les petites quantités entraînées de polyphénols non tanins devront être éliminées. Enfin, le tanin ne devra rester en milieu alcalin que le minimum possible de temps pour éviter qu'il ne s'oxyde à l'air.

Nous avons réalisé par centrifugation la séparation du précipité de tannate de zinc du mélange : solution de tanin + réactif ; par suite la manipulation est assez rapide.

Gallate de zinc entraîné par le précipité de tannate de zinc. — Soient diverses solutions à 2,5 ‰ de gallotanin contenant des quantités croissantes d'acide gallique.

Si nous établissons les courbes complètes de dosage de chacune de ces solutions, nous trouverions :

- a) pour la solution de gallotanin pur un large palier maximum (courbe du type II).
- b) pour la solution d'acide gallique pur, un maximum formant palier moins étendu (courbe du type I).
- c) pour chaque solution contenant à la fois du gallotanin et de l'acide gallique, un maximum M suivi d'un palier N.

Dosons le tanin, comme nous l'avons indiqué en réalisant seulement les conditions qui correspondent à trois points déterminés de la courbe, relative à chacune de ces solutions.

M = Maximum de la courbe : 10 cc. sol. de gallotanin + 10 cc. réactif TUCAKOV + 7 gouttes de $\text{SO}^4 \text{H}^2$ à 66° Bé.

N = Palier de la courbe : 10 cc. sol. de gallotanin + 10 cc. réactif TUCAKOV + 7 gouttes de $\text{NH}^4 \text{OH}$ 22° Bé.

P = Palier de la courbe : 10 cc. sol. de gallotanin + 10 cc. réactif TUCAKOV + 30 gouttes de $\text{NH}^4 \text{OH}$ 22° Bé.

Les deux points N et P appartiennent au même palier dont nous nous contentons cette fois de déterminer ces deux points (en fait le point P est légèrement plus bas que le point N, le palier considéré n'étant pas parfaitement horizontal).

Nous avons obtenu les résultats indiqués dans le tableau II. Comme on le voit en ce qui concerne le dosage du gallotanin, l'erreur est d'autant plus grande qu'il y a plus d'acide gallique dans la solution, une partie de cet acide précipitant vraisemblablement avec le tanin.

Si l'alcalinité du mélange est très élevée (P), il n'en est plus de même, mais la précipitation du gallotanin n'est plus complète. La précipitation de ce corps devra se faire dans des conditions (N) telles qu'elles soit complète, l'acide gallique entraîné devant être éliminé par lavage à l'eau ammoniacale à une concentration suffisante pour dissoudre le gallate de zinc sans toucher, aux erreurs d'expérience près, au tannate de zinc.

TABLEAU II

Solutions contenant Gallotanin g. 0/00	Acide gallique g. 0/00	Nombre de cm ³ de MnO ⁴ K N/10					
		M		N		P	
		trouvés	calculés (1)	trouvés	calculés (1)	trouvés	calculés (1)
2,5	0	5,5	5,5	5,2	5,2	4,9	4,9
1,25	0	2,75	2,75	2,5	2,6	2,35	2,45
2	0,5	5,85	5,92	4,3	4,16	4,05	3,92
1,25	1,25	6,5	6,55	3,1	2,6	2,5	2,45
0,5	2	6,9	7,18	1,5	1,04	0,95	0,98
0	2,5	7,6	7,6				

Exemple : 1) Cas du point M pour la solution contenant 2 g. de gallotanin et 0,5 g. d'acide gallique par litre.

2,5 g. de gallotanin par l. ayant donné 5,5 ;

2 g. correspondent à : $\frac{5,5 \times 2}{2,5} = 4,4$; 4,4

2,5 g. d'acide gallique par l. ayant donné 7,6 ;

0,5 g. correspondent à : $\frac{7,6 \times 0,5}{2,5} = 1,52$ 1,52

Total 5,92

Exemple : 2) Cas des points N et P : le tanin seul est en cause cette fois et les chiffres de base sont 5,2 pour N et 4,9 pour P.

Pour N par exemple : $\frac{5,2 \times 2}{2,5} = 4,16$

Pour le maximum M des courbes, les résultats 5,5, 2,75 et 7,6 correspondent : les 2 premiers au gallotanin seul ;
le dernier à l'acide gallique seul.

Les autres résultats correspondent à des solutions contenant du gallotanin et de l'acide gallique en mélange.

Pour chaque courbe, c'est-à-dire pour chaque solution, 3 points de la courbe ont été déterminés :

M correspondant au maximum (matières tannoïdes totales) ;

N et P correspondant au Palier relatif au gallotanin seul.

Dans le cas (M) du dosage de la totalité des matières tannoïdes, la proportionnalité est bien réalisée entre les résultats et les concentrations de ces corps dans les solutions analysées ; les écarts correspondent à des erreurs relatives inférieures à 4,1 %.

Influence du lavage du précipité. — Nous avons fait une série de dosages d'une solution de gallotanin à 2,5 0/00 dans les conditions du

(1) En supposant exacts les chiffres trouvés avec les solutions à 2,5 par litre de gallotanin d'une part, d'acide gallique d'autre part.

point N et d'une solution d'acide gallique à 2,5 ‰ dans les conditions du point M, en faisant varier seulement l'alcalinité de l'eau de lavage ; sur le tableau III qui donne les résultats, ceux-ci correspondent aux nombres de cm³ de Mn O⁴ K N/10 qui ont été utilisés

TABLEAU III
INFLUENCE DU LAVAGE DU PRÉCIPITÉ

Lavage	Nombre de cm ³ de MnO ⁴ K N/10 effectivement versés, le permanganate correspondant au carmin d'indigo n'ayant pas été retranché	
	Cas de la sol. de gallotanin	Cas de la sol. d'acide gallique
Sans lavage.....	19	21,6
20 cm ³ d'eau distillée.....	19	21,6
20 cm ³ de sol. à 5 ‰ environ d'NH ⁴ OH	18,9	21,25
10 gouttes de NH ⁴ OH à 22° Bé complétées à 20 cc. ..	18,92	20,78
20 gouttes..... d°	19	
1 cm ³ , 5..... d°	18,72	
2 cm ³ d°	18,65	
3 cm ³ d°	18,65	

Le précipité était séparé de sa solution primitive par centrifugation, puis décantation, mis en suspension dans l'eau de lavage, il en était ensuite séparé de la même façon.

pour oxyder le précipité et un volume, toujours le même, d'une solution de carmin d'indigo ; ce sont des moyennes entre les résultats de plusieurs dosages.

Conclusions. — 1° Une eau légèrement ammoniacale (5cc. de NH⁴ OH à 22° Bé par litre de solution ammoniacale) dissout déjà une quantité appréciable de gallate de zinc, elle suffira dans les cas les plus habituels de solutions de tanin ne contenant pas de doses élevées d'acide gallique (moins de 1 ‰) ; sinon, il sera plus sûr soit de faire plusieurs lavages, soit d'utiliser une eau plus alcaline (10 cc. de NH⁴OH à 22° par litre de solution ammoniacale) qui, aux erreurs d'expérience près, ne dissout pas de gallotanin.

La dissolution du gallotannate de zinc n'est appréciable qu'à partir d'une alcalinité nettement plus élevée de cette eau : 7 à 8 cm³ de NH⁴ OH à 22° Bé pour cent de solution.

2° Lorsqu'on dosera en bloc la somme : gallotanin + acide gallique, le lavage devra se faire, au contraire, avec de l'eau distillée qui deviendra, d'ailleurs, très légèrement ammoniacale au contact du précipité ; ceci ne présente pas d'inconvénient puisque nous n'avons trouvé de différence, ni dans le cas du dosage du tanin, ni dans celui de l'acide gallique, entre l'essai sans lavage et l'essai avec lavage à l'eau distillée.

DOSAGE DU GALLOTANIN EN PRÉSENCE OU NON D'ACIDE GALLIQUE — MÔDE OPÉRATOIRE

Faire une prise de 10 cm³ de solution de tanin dans un tube à centrifuger, neutraliser par de l'ammoniaque ; ajouter 10 cm³ d'acétate de zinc ammoniacal ; la composition de ce réactif est indiquée p. 48, elle correspond à l'addition de 10 cm³ d'acétate de zinc ammoniacal TUCAKOV plus 7 gouttes d'ammoniaque à 22° Bé ; agiter au moyen d'une baguette de verre ; centrifuger 3 minutes ; séparer par décantation le liquide clair surnageant ; ajouter 20 cm³ d'eau ammoniacale à 5 ‰ ; remettre le précipité en suspension en remuant avec un agitateur en verre ; centrifuger de nouveau, puis décanter ; faire, de préférence, un deuxième lavage identique si la solution contient beaucoup d'acide gallique (plus de 1 ‰) ; dissoudre ensuite le précipité dans de l'acide sulfurique à 5 % et doser par du permanganate de potassium N/10, en présence de carmin d'indigo (Technique p. 49).

Résultats obtenus dans quelques cas particuliers. (Voir tableau IV). (Le lavage, pour chacun de ces dosages, n'a été fait qu'une fois). On voit que quelles que soient les concentrations de l'acide gallique, au moins dans les limites de concentrations envisagées ici :

gallotanin : de 0,5 à 2,5 ‰
acide gallique : de 0, à 1,5 ‰

les résultats du dosage du gallotanin sont obtenus avec une erreur relative inférieure à 6,2 %).

TABLEAU IV

Solutions dosées contenant gallotanin g. $\frac{0}{100}$	acide gallique g. $\frac{0}{100}$	Nombre de cm ³ de MnO ⁴ K N/10	Résultats calculés à partir du premier nombre
2,5	0	5,6	(5,6)
2	0	4,4	4,48
2	0,5	4,45	4,48
1,25	0	2,75	2,8
1,25	1,25	2,9	2,8
0,5	0	1,05	1,12
0,5	2	1,10	1,12
0,5	1,5	1,05	1,12
0,5	1,25	1,05	1,12
0,5	0,5	1,10	1,12

CORRESPONDANCE ENTRE LE GALLOTANIN ET LE PERMANGANATE
DE POTASSIUM N/10

Voici, tout d'abord, les résultats de plusieurs auteurs :

Tanin pur correspondant à 1 cm³ de Mn O⁴ K N/10

COUNCLE et SCHROEDER

(Berichte, t. 15, p. 1373)..... 0,003425

HENRY M. RAU

(Monit. Scientif. t. 88. p. 74) 0,003267

NEUBAUER

(Zeitsch. für analyt. chem. t. 10, pl.) 0,004157

SISLEY

(Bull. Soc. chim. 1893, 1 p. 755) 0,004155

Les nombres trouvés par NEUBAUER et SISLEY sont très voisins l'un de l'autre ; ils ont été déterminés à partir de tanin pur. En nous servant de gallotanin Rhône-Poulenc, qui contient quelques impuretés, nous avons trouvé un résultat qui n'est pas éloigné de ceux-ci.

2 g. de ce gallotanin contient 7,54 % d'humidité, soit $h = 0,1508$ g.
 0,06 % de cendres, soit $c = 0,0012$ g.
 x gr de gallotanin pur, correspondant
 d'après la courbe, à 425 cc de
 $MnO^4K\ N/10$
 y gr d'acide gallique correspondant à
 25 cm^3 de $MnO^4K\ N/10$

Or : 1 cc. $MnO^4K\ N/10$ correspond à 0,00306 g. d'acide gallique pur et sec — 25 cm^3 de cette même solution correspondent à 0,0765 g. d'acide gallique = y .

Par suite :

$$y + h + c = 0,0765 + 0,1508 + 0,0012 = 0,2285$$

$$\text{et } x = 2 - (y + h + c) = 1,7715.$$

Un cm^3 de $MnO^4K\ N/10$ correspond donc à : $\frac{1,7715}{425} = 0,004167$ g. de gallotanin.

Expériences avec du vin

Nous avons tracé des courbes comme précédemment, mais cette fois avec des vins blancs et avec des vins rouges, additionnés ou non de quantités connues d'acide gallique ou de gallotanin.

Nous avons constaté non seulement que l'on pouvait ainsi retrouver les doses d'acide gallique et de gallotanin ajoutées, mais que le vin non additionné d'acide gallique présentait une courbe de même forme générale que celle du mélange «gallotanin, acide gallique» en solution, avec maximum et palier.

La ressemblance est trop nette pour ne pas amener à penser que le palier correspond à la précipitation totale de l'œnotanin et de celui-ci seulement.

Après avoir traité du vin par de l'acétate de zinc ammoniacal, dans les conditions d'alcalinité correspondant à ce palier, et redissous le précipité obtenu dans de l'eau acidulée, nous avons d'ailleurs vérifié que seule cette solution, et non le vin après le traitement, donne un précipité par addition d'une solution de gélatine ; ces deux liquides donnent, par contre, tous les deux, une coloration verte avec une solution d'alun de fer, caractérisant la présence de polyphénols en solution.

Une restriction est à faire, toutefois, en ce qui concerne le maximum présenté par la courbe ; il est étroit, n'ayant pas la forme d'un palier maximum comme dans le cas du gallotanin ; rien ne prouve donc, à priori, qu'il correspond à une précipitation totale des matières tannoïdes, mais l'analyse qualitative de la solution résiduelle tend à le prouver ; la précipitation totale des matières tannoïdes par l'acétate neutre de plomb, méthode que nous exposerons plus loin, donne de plus un résultat qui concorde bien avec ce maximum ; or, l'étude de cette précipitation en fonction de l'alcalinité du milieu fait, elle, apparaître un palier maximum.

Pour l'étude des vins du point de vue de leur précipitation par l'acétate de zinc ammoniacal, nous avons considéré :

(Voir le graphique N° 11).

1° Le cas d'un vin blanc, additionné ou non de gallotanin

2° Le cas d'un vin rouge plus ou moins additionné d'acide gallique ou de gallotanin.

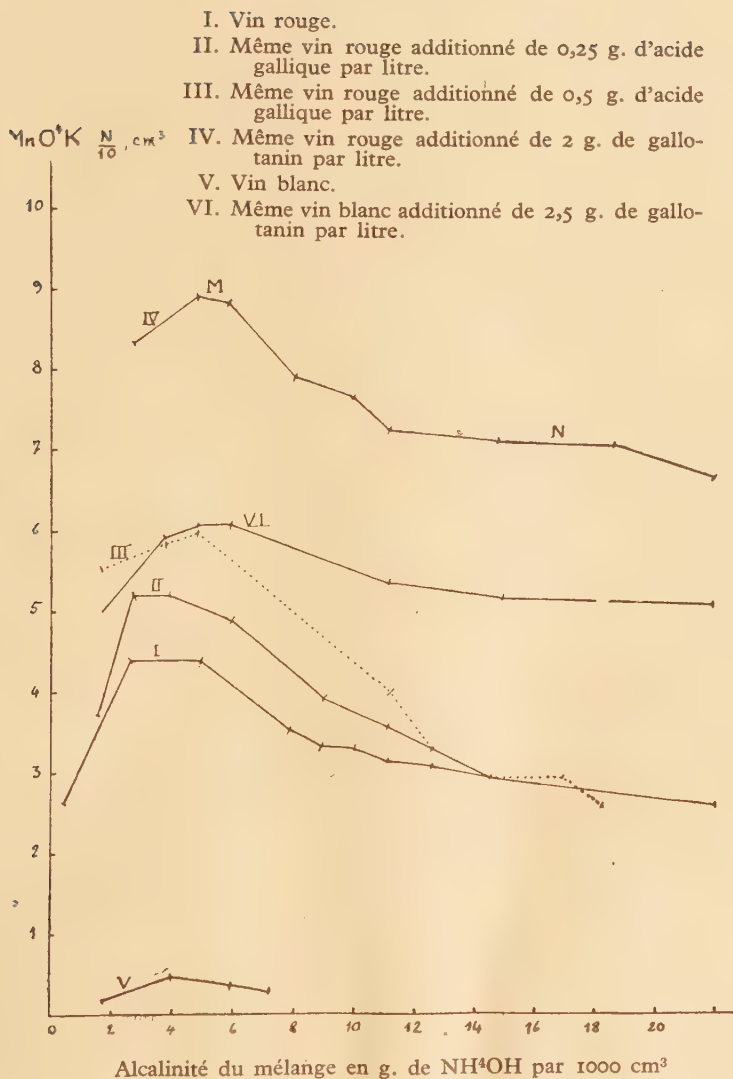
Cas d'un vin blanc : Un précipité n'est obtenu que dans la zone de faible alcalinité correspondant à la précipitation de l'acide gallique ; si on ajoute à ce vin 2,5 g. de gallotanin par litre, par exemple, on retrouve sensiblement le palier qui a été obtenu dans le cas d'une solution aqueuse de ce même tanin : 5,2 à 5,3 cm³ de Mn O⁴ K N/10. Ce vin blanc ne contient que des traces d'œnotanin.

Cas d'un vin rouge : Le palier N, correspond à la zone alcaline pour laquelle tout le gallotanin précipitait, l'acide gallique restant en solution ; le filtrat correspondant, séparé du précipité que l'on dose, et légèrement acidifié, ne précipite pas par une solution de gélatine ; il ne contient donc plus de tanin. Dans le cas des vins rouges, il contient des matières colorantes qui le colorent en rouge.

Le précipité, redissous par un acide dilué, donne une solution rouge ; à côté de tanin incolore, il contient donc des matières colorantes possédant la propriété du tanin de faire flocculer la gélatine ; c'est l'ensemble des substances possédant cette propriété que nous pourrions doser sous le nom d'« œnotanin » en déterminant un point du palier N.

Le maximum M correspond, encore ici, à la précipitation totale des matières tannoïdes : le filtrat, même après acidification, est incolore et ne donne pas de réaction colorée avec l'alun de fer ; toutes les matières colorantes ont précipité.

GRAPHIQUE II



Le gallotanin ajouté se retrouve dans la variation correspondante des hauteurs du palier N et du maximum M par rapport à la courbe obtenue avec le vin pur. L'acide gallique ajouté se retrouve dans l'accroissement du maximum.

DOSAGE DE L'ŒNOTANIN DANS LE VIN — MODE OPÉRATOIRE

Liqueurs. — Solution d'acétate de zinc ammoniacal.

Dissoudre 40 grammes d'acétate de zinc dans de l'eau distillée ; ajouter exactement 110 cm³ d'ammoniaque à 22° Bé ; agiter jusqu'à redissolution du précipité ; compléter à 1000 cm³. Conserver en flacon bien bouché à l'émeri.

Solution de permanganate de potassium N/10 : 3,16 g. par litre.

Eau ammoniacale à 5 pour 1000 environ d'ammoniaque à 22° Bé soit à 1 $\sigma_{100}^{\nearrow}$ de NH⁴ OH.

Acide sulfurique à 5 pour 100 environ.

Solution de carmin d'indigo dans de l'eau acidulée par de l'acide sulfurique (5 cm³ de SO⁴ H² à 66° Bé pour 1 litre) et de concentration telle que 50 cm³ de cette solution virent au jaune sous l'action de 11 à 17 cm³ de Mn O⁴ K N/10.

Si la solution obtenue vire au rouge et non au jaune, on fera une nouvelle solution de carmin d'indigo d'après les indications suivantes :

Préparation de la solution de carmin d'indigo. — Peser, dans une capsule, 10 grammes de carmin d'indigo en poudre. Ajouter 50 cm³ d'acide sulfurique à 66°.

— Au bout de 2 jours, ajouter 100 cm³ d'eau.

— Le lendemain, filtrer : le filtrat est couleur rouille. Ajouter de nouveau dans la capsule 100 cm³ d'eau ; agiter, filtrer sur le même filtre ; le plus souvent, le filtrat bleu ainsi obtenu vire au rose par le permanganate de potassium et non au jaune ; il doit être rejeté.

Dissoudre le précipité restant sur le filtre par lavages répétés avec 800 à 1000 cm³ d'eau acidulée par 5 cm³ d'acide sulfurique 66° Bé.

TABLEAU V
DIFFÉRENTS RÉACTIFS A L'ACÉTATE DE ZINC PROPOSÉS

Réactif de	ZnO ou (CH ³ - COO) ² Zn	NH ⁴ OH à 22° Bé cc	H ² O cc
CARPENI-SISLEY ..	80 ou 180,70	90	100
MALVEZIN	10 ou 22,60	80	920
MICHEL DURAND ..	27	80	920
TUCAKOV	40	80	QS pour 1 l.
E. NEGRE	40	110	QS pour 1 l.

La solution obtenue doit virer au jaune net lorsqu'on la dose par le permanganate de potassium ; s'il n'en est pas ainsi, il convient de faire un lavage supplémentaire du colorant avant d'en effectuer la dissolution.

Mode opératoire.

1^o Précipitation du tanin par l'acétate de zinc ammoniacal.

Dans un tube à centrifuger, mettre une prise de 10 cm³ de vin ; neutraliser exactement par addition de quelques gouttes d'ammoniaque. Ajouter exactement 10 cm³ d'acétate de zinc ammoniacal. Mélanger avec un agitateur en verre. Centrifuger 3 minutes. Décanter. Ajouter 20 cm³ d'eau ammoniacale à 5 pour 1000. Remettre le précipité en suspension avec l'agitateur. Centrifuger comme précédemment. Décanter le liquide de lavage. Dissoudre le précipité dans 10 cm³ de SO⁴ H² à 5 pour cent.

2^o Titrage par la liqueur de permanganate de potassium N/10.

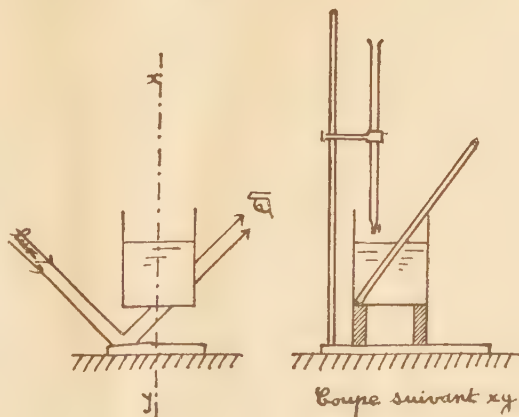
a) Titrage de la solution d'indigo.

Dans un grand vase cylindrique en verre, d'un litre et demi environ verser successivement :

- 1 litre d'eau,
- 9 cm³ environ de SO⁴ H² 66° Baumé,
- 50 cm³ de la solution de carmin d'indigo.

Mettre ce vase sous une burette graduée contenant la liqueur de permanganate de potassium N/10 et légèrement soulevé de telle sorte que la lumière soit réfléchiée sous le vase par le support blanc de la burette (voir la figure).

Au moyen d'un grand agitateur, à extrémité aplatie de préférence faire prendre au liquide un mouvement rotatoire. Faire écouler, en même temps, goutte à goutte la solution de



permanganate, à la vitesse d'une goutte par seconde au début ; plus lentement à la fin, lorsque la couleur bleue du liquide est remplacée par une teinte vert sale.

L'opération est terminée lorsque le liquide apparaît jaune clair sans trace de vert. Une goutte supplémentaire de liqueur permanganique provoquerait un virage au rose fugace. Un peu d'habitude permet de retrouver le même résultat avec une précision de $0,1 \text{ cm}^3$. Soit n le nombre de cm^3 lu sur la burette.

b) Titrage de la solution de tanin.

Recommencer le même titrage en mettant dans le grand vase cylindrique les mêmes liquides, plus la solution à doser et l'eau de lavage du tube qui la contenait. Soit N le nombre de cm^3 lu sur la burette.

3° Expression des résultats.

$(N-n) \text{ cm}^3$ est le volume de $\text{MnO}_4 \text{ K } N/10$ qui est réduit par l'œnotanin de 10 cm^3 de vin.

La richesse du vin en œnotanin peut être exprimée par ce résultat qui correspond à 10 cm^3 de vin, ou par $(N-n) \times 100$ qui correspond à un litre de vin.

On peut aussi l'exprimer en grammes de gallotanin correspondant par litre de vin :

$$(N-n) \times 0,417.$$

SÉPARATION DE L'ŒNOTANIN DES POLYPHÉNOLS NON TANINS

Précipitons l'œnotanin de 50 cm^3 par exemple, de vin rouge préalablement neutralisé par de l' $\text{NH}_4 \text{ OH}$ à 22° Bé , par 50 cm^3 de solution d'acétate de zinc ammoniacal (composition : p. 48).

Filtrons, acidulons le filtrat avec de l'acide sulfurique ; soit F_1 ce filtrat.

Lavons le précipité à l'eau ammoniacale, dissolvons-le dans de l'acide sulfurique dilué ; soit F_2 le liquide obtenu.

On constate que F_1 et F_2 , tous les deux colorés en rouge, donnent une réaction verdâtre avec l'alun de fer. Quelles que soient les conditions d'acidité et les doses de gélatine, F_1 ne précipite pas par ce réactif ; F_2 au contraire, précipite facilement, même lorsqu'il a été très dilué de façon à avoir une coloration d'intensité égale, ou même plus faible que celle de F_1 . En faisant varier la dose de gélatine, on

peut arriver à précipiter complètement l'œnotanin contenu dans F_2 et à décolorer totalement ce liquide ; le plus souvent la précipitation du tanin et la décoloration du liquide ne sont cependant pas complètes.

F_1 et F_2 sont tous les deux colorés en rouge lorsqu'ils sont acides ; les matières colorantes des vins sont donc, en partie sous la forme de tanins, en partie sous une autre forme que nous avons groupée sous le nom de polyphénols non tanins.

F_2 contient tous les tanins du vin.

Dans la plupart des cépages Vinifera, les matières colorantes sont surtout sous la forme de tanins ; dans certains teinturiers (Alicante Bouschet), et en particulier dans beaucoup d'hybrides très colorés, on les trouve aussi en proportion importante sous des formes non tanins.

TRANSFORMATION DES POLYPHÉNOLS NON TANINS EN TANIN

Avec le temps, la solution F_1 acquiert la propriété de donner un précipité avec les solutions de gélatine ; des polyphénols non tanins se sont donc transformés en tanin.

Cette transformation très lente, peut être accélérée par la chaleur (essais à 75° au bain-marie pendant 4 à 5 heures, en flacons pleins et bouchés) ou par concentration dans le vide ; après avoir ramené le liquide à son volume primitif, on constate qu'il a acquis nettement la propriété de précipité par les solutions de gélatine.

Souvent un précipité apparaît au cours du chauffage, comme dans les sol. F_2 traitées de la même façon, mais il est plus léger.

Des vins en récipients clos et pleins, traités par la chaleur au bain-marie à 75° pendant 4 à 5 heures sont le siège d'une précipitation de matières tannoïdes ; l'analyse montre une diminution à la fois d'œnotanin et de polyphénols non tanins.

Il est probable que des polyphénols non tanins sont transformés en œnotanin, mais en quantité insuffisante pour compenser la perte en œnotanin qui a précipité.

DOSAGE DES MATIÈRES TANNOÏDES TOTALES DANS LE VIN

Par le procédé, précédemment étudié, à l'acétate de zinc ammoniacal, on peut précipiter à volonté, soit les tanins du vin, soit la totalité

des matières tannoides qu'il contient. Le dosage est pratique dans le cas des tanins ; par contre, lorsqu'on veut doser la somme des matières tannoïdes du vin, dans le but d'avoir par différence avec le résultat trouvé pour les tanins, la somme des polyphénols non tanins, on se trouve gêné pour déterminer la dose d'ammoniaque à ajouter à la prise d'essai, la partie de la courbe correspondante n'étant pas un palier très net, mais généralement, au contraire, un maximum très accusé.

Afin de faire un dosage exact, en admettant que le maximum de la courbe corresponde bien à la précipitation totale des matières tannoïdes, ce que confirme l'analyse qualitative, il faut donc effectuer des analyses en nombre suffisant pour tracer cette partie de la courbe dont, seul, le maximum sera utilisé.

Il existe une méthode plus pratique. A condition de bien alcaliniser la prise de vin, on peut, beaucoup plus facilement qu'avec une solution d'acétate de zinc, obtenir avec une solution de sous-acétate de plomb un filtrat limpide, qui ne se recolore pas par acidification.

Nous sommes arrivé à ce résultat, d'une façon constante avec une solution saturée d'acétate neutre de plomb, ajoutée en excès à du vin préalablement rendu nettement alcalin, même avec les vins blancs, souvent très difficiles à déféquer, ou avec des vins très chargés en matière colorante comme ceux de l'hybride 54-37.

Les matières colorantes sont donc totalement précipitées, et d'une façon générale tous les polyphénols, comme le montre l'étude qualitative du filtrat.

Il est particulièrement intéressant de souligner que la perte de pouvoir réducteur du liquide, qui résulte de cette précipitation, concorde parfaitement avec le maximum de la courbe obtenue par la méthode à l'acétate de zinc ammoniacal.

Mode opératoire. — Dans un ballon jaugé de 50 cm³, mettre successivement :

25 cm³ de vin ;

10 cm³ de soude 4%,

5 cm³ d'acétate neutre de plomb, en solution aqueuse saturée ; agiter, repos : 2 à 3 minutes (le liquide doit non seulement, prendre une teinte grise ou gris bleue, mais présenter un floculat très net, sinon, c'est parfois le cas de vins très colorés, il faut ajouter encore un cm³ de solution d'acétate neutre de plomb).

Verser ensuite 5 cm³ de sulfate de sodium en solution aqueuse saturée, pour précipiter l'excès de plomb ; compléter au trait, agiter pour mélanger ; filtrer.

Appliqué à une solution aqueuse de gallotanin ou de cachoutanin, ce mode opératoire donne un filtrat qui ne réduit pas le permanganate de potassium ; avec le vin, le filtrat est incolore, il réduit encore le permanganate de potassium à froid par suite de la présence de substances réductrices, non précipitables par l'acétate neutre de plomb, comme l'alcool et les aldéhydes.

Influences de la réaction du milieu sur la précipitation des matières tannoïdes du vin par l'acétate neutre de plomb. — La liqueur mercurique de LABORDE (acétate mercurique) permet de précipiter les matières tannoïdes d'une façon presque complète, mais pas aussi rigoureusement, ni aussi facilement que l'acétate neutre de plomb. (Voir le Tableau VI).

Dans le cas du réactif LABORDE, il faut rendre le vin neutre ; encore le filtrat n'est-il pas parfaitement incolore.

Dans le cas de l'acétate neutre de plomb, pour obtenir un bon résultat, il s'agit simplement de rendre le vin nettement alcalin ; cer-

TABLEAU VI

Précipitation d'un même vin par l'acétate de plomb et l'acétate mercurique (réactif LABORDE), et dosage de 20 cm³ de filtrat, correspondant à 10 cm³ de vin, par MnO⁴K N/10 en présence de carmin d'indigo.

	cm ³ MnO ⁴ K N/10 cm ³
Carmin d'indigo seul	9,45
1 ^{re} précipitation par acétate de Pb (filtrat incolore)	10,50
2 ^e » » » » » » » »	10,45
1 ^{re} » » liqueur Hg ⁺⁺ (filtrat légèrement rosé) ..	11,00
2 ^e » » » » » » » »	10,90
3 ^e » » liqueur Hg ⁺⁺ , après neutralisation aussi exacte que possible (filtrat presque incolore)	10,75

tains vins peuvent être seulement neutralisés, comme le montre le tableau suivant, mais cela ne suffit pas toujours, alors qu'un excès de soude nous a toujours donné de bons résultats, sans inconvénient (Voir le Tableau VII).

Influence de la quantité d'acétate neutre de plomb. — Pour que la précipitation soit complète, il en faut un excès relativement important par rapport à la quantité de tanin à précipiter ; au-dessus d'une certaine dose, cependant, les résultats ne changent plus.

Par contre, si l'excès de plomb en solution n'est pas totalement précipité par du sulfate de sodium, le virage est moins net.

TABLEAU VII

Défécation d'un même vin, en faisant varier la dose de soude 4 % ajoutée à la prise de 25 cm³ de vin :

	NaOH 4 % cm ³	MnO ⁴ K N/IO pour 20 cm ³ de filtrat cm ³
1 ^{er} vin	0	10,6
	1	10,5
	1,5	10,4
	2 (vin neutralisé)	10,35
	2,5	10,35
	3	10,35
	5	10,35
2 ^e vin	1,6 vin encore légèrement acide	} filtrat rose, mais d'autant moins qu'on a ajouté, plus de soude
	1,9 vin légèr alcalin	
	2,2	
	2,5	
	2,8	13,8
	3,1	13,5
	3,8	13,55
	4,5	13,45
	6,1	13,45

filtrat incolore

C'est en tenant compte de ces deux points de vue que nous avons fixé le nombre de centimètres cubes de solution saturée d'acétate neutre de plomb à utiliser, nombre qu'il pourra être utile de modifier légèrement dans certains cas particuliers.

Exactitude de la méthode. — Première expérience : analyse d'un vin blanc, d'un vin rouge, et de mélanges de ces vins (Tableau VIII).

On voit que pratiquement, l'erreur relative ne dépasse pas 5%.

Il faut, il est vrai, ajouter à cette erreur celle que l'on fait en étalonnant la solution de permanganate de potassium par rapport à une solution de tanin pur.

En faisant une solution aqueuse de tanin à 2⁰/₀₀ par exemple, le titrage sans défécation suffit de sorte que l'erreur relative commise en faisant l'étalonnage ne dépasserait pas 2 à 3%, et l'erreur relative totale 7 à 8%.

Influence des acides organiques. — Nous avons préparé, d'une part une solution de tanin du cachou dans de l'eau alcoolisée à 8° (7 à

TABLEAU VIII

	Nbre cc MnO ⁴ K N/10		Différence	Nomb. calc. à partir des ré- sultats obte- nus pour le vin rouge et le vin blanc	D'où erreurs commises	
	IO cc vin	20 cc liq. dé- fequé corres- pond ^t à 10cm ³ du vin init.			Absolues	%
Vin blanc	15	14,9	1,1	(1,1)		
3/4 B + 1/4 R	16,55	14,8	1,75	1,66	0,09	5
2/4 B + 2/4 R	17,05	14,9	2,15	2,22	0,07	3
1/4 B + 3/4 R	17,6	14,9	2,7	2,78	0,08	3
Vin rouge	18,15	14,8	3,35	(3,35)		
Indigo seul ..	13,35					

2^e expérience : avec vin blanc et vin très coloré de (54 — 37)

Vin blanc	18,95	17,8	1,15	(1,15)		
1/2 B + 1/2 R	22,4	17,8	4,6	4,65	0,05	1
1/4 B + 3/4 R	23,8	17,8	6,05	6,36	0,31	5
Vin rouge	25,8	17,65	8,15	(8,15)		
Indigo	15,25					

8°/00 de tanin); d'autre part, dans une eau alcoolisée de même titre

une solution d'acides organiques :	{	ac. tartrique :	$2 \times 3,5 \text{ }^0/00$
		ac. malique :	$2 \times 3 \text{ }^0/00$
		ac. citrique :	$2 \times 0,5 \text{ }^0/00$
		ac. succinique :	$2 \times 0,1 \text{ }^0/00$

A partir de ces solutions, nous avons préparé les liquides suivants, que nous avons dosés :

	Avant défécation	Après	Différence correspondant aux tannoides totaux
Sol. alcool à 9°	13,8		
Sol. acide + même volume de sol. alcool	13,9		
Sol. de tanin obtenue en mélangeant (50 cc. sol. tanin, 50 cc. sol. alcool)	21,9 ; 21,8 + 21,85	13,70	8,15
Sol. de tanin 2 fois moins alcoolisée (50 cc. sol. tanin, 50 cc. eau distillée)	21,25 ; 21,45 + 21,35	13,35	8,00
Sol. de tanin avec alcool et acides (50 cc. sol. tanin + 50 cc. sol. acide)	21,7 ; 21,8 + 21,75	13,75	8,00

(Résultats exprimés en cm^3 de MnO^4K N/10 pour 10 cm^3 de solution dosée).

Conclusions :

1° On ne constate aucune action des acides organiques sur le dosage, dans la limite des erreurs d'expérience.

2° Quant à l'action de l'alcool ou des aldéhydes qui l'accompagnent elle se répercute également avant et après défécation, par suite de la non précipitation de ces corps par l'acétate de plomb ; elle n'agit donc pas sur le dosage.

Influence de l'anhydride sulfureux.

L'anhydride sulfureux est, dans le dosage des matières tannoides totales et dans la détermination de l'oxydabilité totale du vin par le permanganate de potassium, une cause d'erreur qui peut ne pas

être négligeable. On pourrait croire, au premier abord, que cela résulte de ce qu'il se combine partiellement aux matières tannoides. Cela vient en fait, en partie tout au moins de ce que le dosage se fait en présence de carmin d'indigo comme le montrent, dans le cas du tanin de la noix de galle, les essais suivants qui ont été faits, tantôt en présence de ce colorant, tantôt sans l'employer.

Eau	SO ⁴ H ² 36° Bé	Carmin d'indigo	Vol. en cm ³ de solution de tanin à 1°/0	Quantité de SO ² en g. dans la prise	MnO ⁴ K N/10 cm ³	
cc	cc	cc				
1000	8	0	0	0,0086	1,4	
—	—	25	0	0	11,5	
—	—	25	0	0,0086	10,15	devrait être :
						11,5 + 1,4 = 12,9
						s'il y avait addition
						de l'oxydabilité du
						carmin d'indigo et
						de l'anhydride sul-
						fureux.
—	—	25	0	0,0573	14,40	
—	—	25	0	0,0286	11,2	
—	—	25	0	0,0172	10,15	
—	—	25	0	0,0129	10	
id.	id.	25	0	0,0086	10,15	
—	—	25	0	0,0043	10,75	
—	—	0	10	0,00086	3,6	
—	—	0	10	0,00172	3,8	
—	—	0	10	0,00430	4,3	
—	—	0	10	0,0086	4,8	
—	—		10	0,0430	4,3	
—	—	25	10	0,0430	12,4	devrait être :
						11,5 + 4,3 = 15,8
						s'il y avait addition
						de l'oxydabilité du
						carmin d'indigo
						d'une part, du mé-
						lange tanin + SO ²
						d'autre part.

Virages (a) En l'absence de carmin d'indigo : rose pendant 30 secondes.

(b) En présence de carmin d'indigo : jaune.

La précipitation du tanin par l'acétate de zinc ammoniacal n'entraîne pas l'anhydride sulfureux de telle sorte que le dosage du tanin n'est pas gêné par la présence de cet antiferment dans la solution étudiée. La défécation d'une solution de tanin ou d'un vin par l'acétate neutre de plomb n'entraîne pas forcément tout l'anhydride sulfureux ; le dosage, par suite modifié par celui-ci, et de façon différente, avant et après défécation, est donc erroné.

EXPÉRIENCE N° 1

	Vin rouge	Même vin + 0,150 g./l de SO ²	Même vin + 0,200 g./l de SO ²	Même vin + 0,400 g./l de SO ²	Même vin + 0,800 g./l de SO ²
Oxydabilité totale (10 cc. vin et 50 cc. carmin com- pris)	18,2	18,05	17,9	17,55	17,0
Oxydabilité après défécation	14,0	13,8	13,7	13,7	13,7
Oxydabilité des matières tannoï- des totales	4,2	4,25	4,2	3,85	3,3
Oxydabilité de l'œ- notanin + 50 cc. de carmin	14,9	14,85	14,85	14,85	14,85
Oxydabilité de 50 cc. de carmin ..	12,35				
Oxydabilité de l'œ- notanin	2,55	2,55	2,5	2,5	2,6

EXPÉRIENCE N° 2

Titrage de la solution d'indigo : 11,6 cm³ MnO⁴K N/10 pour 50 cc de solution d'indigo :

	SO ² o/oo		cm ³ MnO ⁴ K N/10		Différence
	Avant défécation	Après défécation	Avant défécation	Après défécation	
Sol. aqu. de SO ² ..	1,024	0,013	10,6 ; 10,5	11,6 c.-à d. le même résult. qu'avec de l'eau dist. addit. de 50 cc de solut. d'in.	
Sol. de tanins dans la sol. précédente	1,021	0,810	16,45 ; 16,35	10,8 ; 10,75	5,6
Sol. de t. dans la sol. précédente diluée au 1/10 (même concen- tration en tanin)	0,103	0,025	17,4	11,65	5,75
Sol. de tanin sans SO ² (même con- centration en tanin)	0	0	17,55	11,6	5,95

La détermination de la teneur en anhydride sulfureux de ces solutions a été faite par la méthode RIPERT.

Comme on le voit, à partir et au-dessous de 100 mmg. de SO^2 par litre, l'erreur due à l'anhydride sulfureux est égale sensiblement aux erreurs d'expérience possibles ; pour qu'elle ne s'ajoute pas à ces erreurs, il y aura cependant intérêt à éliminer la majeure partie du SO^2 avant le dosage de façon que sa concentration dans le vin soit encore plus faible.

Elimination du SO^2 .

Par ébullition du vin sous réfrigérant ascendant, on peut éliminer rapidement la presque totalité de l'anhydride sulfureux.

Alors que le même traitement sur un vin ne contenant pas de SO^2 oxyde en partie le tanin (partie qui ne pourra être dosée), cet anhydride lorsqu'il existe, protège le tanin contre l'oxydation de sorte que le traitement que nous lui faisons subir, à condition de ne pas en exagérer la durée, n'a pas d'inconvénient :

Technique : 100 cc. de vin sont mis à bouillir sous réfrigérant ascendant pendant 20 minutes ; au bout d'un quart d'heure, on vide le réfrigérant afin que le vin se concentre légèrement.

Au bout de 20 minutes d'ébullition, on refroidit, complète à 100 exactement dans un ballon jaugé et titre.

Expérience.

Un même vin (n° 1) est additionné d'anhydride sulfureux (N° 2). Une portion du N° 1 que nous appellerons 1bis, est soumise au même traitement d'élimination du SO^2 que le N° 2.

Echantillon N°	SO^2 libre	SO^2 libre après ébullition	cc MnO^4K N/10
1	0		16,2 ; 16,25
1 bis	0	0	15,95 ; 16,1
2	0,97	0,0064	16,1 ; 16,2

On voit que le résultat trouvé dans l'échantillon 2 est, aux erreurs d'expérience près, le même que dans l'échantillon 1, c'est-à-dire que l'on a éliminé ainsi les causes d'erreur dues à l'anhydride sul-

fureux. L'essai sur l'échantillon 1 bis montre que le même traitement, effectué en l'absence d'anhydride sulfureux, n'oxyde sensiblement pas les matières tannoïdes.

Application au dosage du tanin dans les moûts

Pour nous rendre compte si ce procédé est applicable aux moûts, nous avons effectué le dosage sur des moûts et sur le vin provenant de la fermentation de ces moûts.

cm³ MnO⁴K N/10

	Avant défécation	Après défécation	Différence
Titrage indigo	10,15 ; 10,15 10,15		
1) Moût Aramon 1934 ..	11,75 ; 11,7 11,72	10,9	0,82
2) Même moût additionné de 4 ⁰ / ₀₀ env. de tanin catéchique	15,3 ; 15,5 15,4	11,05	
3) 1 ^o fermenté	12,3 ; 12,35 12,37	11,6	0,77
4) 2 ^o fermenté	16,0 ; 16,05 16,02	11,7	

Le procédé paraît donc bien applicable aux moûts. On trouve parfois de plus grandes différences entre la richesse des moûts et celle des vins correspondants en matières tannoïdes; elles s'expliquent par la fixation d'une partie de ces substances sur les levures et sur les protéines du moût.

CRITIQUE DE NOTRE MÉTHODE DE DOSAGE DES TANINS ET POLYPHÉNOLS NON TANINS DU VIN A LA LUMIÈRE DE TRAVAUX RÉCENTS

La méthode de dosage de l'œnotanin du vin, telle que nous l'avons mise au point, si elle donne de meilleurs résultats que ses devancières parce qu'elle sépare mieux l'œnotanin des polyphénols non tanins, ne dose peut-être pas encore de l'œnotanin parfaitement pur ou la totalité de ce corps.

Il est possible d'autre part que l'œnotanin tel que nous le dosons ne soit pas un corps pur mais un mélange de corps qui ont la propriété de faire flocculer la gélatine.

Il est, par suite, intéressant de ne pas s'en tenir là, d'essayer de doser séparément ou tout au moins de séparer les unes des autres les différentes matières tannoïdes du vin en utilisant d'autres propriétés de ces corps, de vérifier ainsi dans quelle mesure les corps, ou groupes de corps précédemment définis et analysés « œnotanins » et « polyphénols non tanins » peuvent être mis en évidence.

Tout récemment, RIBEREAU-GAYON et MAURIE (1942) (III) ont publié une méthode de séparation de l'œnotanin basée sur sa solubilité dans l'acétate d'éthyle ; le corps ainsi isolé est dosé par le permanganate de potassium en présence de carmin d'indigo.

D'après les auteurs :

- 1° Le résidu de l'extraction contiendrait les matières colorantes ;
- 2° L'extrait contiendrait le tanin avec des proportions négligeables de matières colorantes.

A. MAURIE (1942) (87) sous la direction de RIBEREAU-GAYON a publié une méthode d'analyse comprenant, comme l'avait proposé PEYNAUD (107) l'extraction du tanin par l'éther sulfurique au moyen de l'appareil de HAGEN et son titrage par le brome naissant ou par le permanganate de potassium.

Nous avons, de notre côté, essayé d'appliquer le phénomène de l'électrophorèse à l'analyse qualitative des matières tannoïdes du vin.

A. — *Méthode Ribereau-Gayon et Maurie* *à l'acétate d'éthyle* (1942) (110)

Ces auteurs effectuent successivement :

1° La titration du vin par le permanganate, ce qui leur donne « l'indice de permanganate » de ce vin ;

2° L'extraction du vin par l'acétate d'éthyle, suivie de la titration par le permanganate de l'extrait et du résidu, ce qui leur donne, d'après eux, exprimée en milléquivalents de permanganate de potassium, la teneur du vin en tanin d'une part, en matières colorantes, d'autre part.

Voici leur mode opératoire, tel qu'ils l'ont décrit :

Mode opératoire.

« Titration d'un vin par le permanganate ».

On utilise une solution N/100 de $\text{MnO}^4 \text{K}$ (0,316 g. p. l.) dont le titre est vérifié à l'aide d'une solution N/100 d'acide oxalique (0,63 g. p. l.). Pour cette vérification, 10 cc. d'acide oxalique N/100 sont placés dans un bécher, additionnés de 1 cc. de $\text{SO}^4 \text{H}^4$ à 30 p. 100 et portés à 70° ; on verse le permanganate au moyen de la burette en agitant constamment jusqu'à coloration rose persistante.

On prépare d'autre part (à partir d'une solution à 3 g. p. litre de carmin d'indigo filtré) la solution suivante : 50 cc. de cette solution + 50 cc. de $\text{SO}^4 \text{H}^4$ à 30% + 900 cc. eau distillée.

Pour effectuer la titration d'une solution d'un composé phénolique, d'un vin, par exemple, on place dans un bécher 50 cc. de la solution ci-dessus et 2 cc. de ce vin préalablement privé de son alcool (par évaporation de la moitié et dilution au volume initial). Cette élimination étant souvent suivie d'une précipitation de colorant, il faut effectuer le dosage peu de temps après.

On verse $\text{MnO}^4 \text{K}$ N/100 goutte à goutte et de plus en plus lentement vers la fin, jusqu'à disparition complète de la coloration bleue et formation d'une coloration jaune franche. Soit n le nombre de cc. de $\text{MnO}^4 \text{K}$ versés.

On effectue de la même manière la titration de 50 cc. de la même solution sulfurique de carmin d'indigo avec 2 cc. d'une solution d'acide tartrique à 5 g. par litre neutralisée à moitié. Soit n' cc. de $\text{MnO}^4 \text{K}$ versés (ce nombre est de l'ordre de 3).

En définitive, 2 cc. de vin ont consommé $n-n'$ cc. de $\text{MnO}^4 \text{K}$ N/100 ; 1 litre consomme donc 500 ($n-n'$) cc. de $\text{MnO}^4 \text{K}$ N/100 ou 5 ($n-n'$) cc. de $\text{MnO}^4 \text{K}$ N.

Nous dirons que le titre du vin en substances oxydables à froid par le permanganate est de 5 ($n-n'$) milliéquivalents de $\text{MnO}^4 \text{K}$ par litre ; nous dirons encore que ce nombre est l'« indice de permanganate » du vin.

Les résultats trouvés dans des vins rouges de Bordeaux oscillent entre 25 et 100 et dans les vins blancs entre 3 et 10.

Remarques

1° La vitesse de chute du permanganate doit être dans les deux titrations aussi constante que possible, car le résultat dépend légèrement de cette vitesse de chute, sans doute parce que l'oxydation de

certains éléments est plus ou moins poussée, suivant qu'il y a à chaque moment un excès plus ou moins notable de permanganate.

2° Lorsque le vin n'est pas privé de son alcool, on trouve un résultat un peu plus élevé, de 2 à 4 milliéquivalents. L'influence de l'alcool est donc relativement considérable lorsqu'il s'agit des vins blancs, plus secondaire lorsqu'il s'agit des vins rouges.

3° Les acides organiques du vin consomment un peu de permanganate, 2 environ. On supprime pratiquement cette erreur en ajoutant 2 cc. d'acide tartrique à 5 g. par litre aux 50 cc. de la solution de carmin d'indigo que l'on titre sans addition de vin. L'influence de l'acide tartrique devient plus sensible, si on diminue l'addition de $\text{SO}^4 \text{H}^2$.

4° La titration du vin décoloré par le charbon ne paraît pas utile. Un vin rouge désalcoolisé et ainsi décoloré titre 3 à 8, dont une partie correspond sans doute à la présence d'acides organiques et par ailleurs le charbon n'enlève peut-être pas la totalité des composés phénoliques. Nous avons d'ailleurs constaté dans nos déterminations que le titre en permanganate d'un vin rouge décoloré par le charbon est à peu près le 1/10 du titre du vin non traité par le charbon.

5° La notation en milliéquivalents de $\text{Mn O}^4 \text{K}$ consommés par litre est évidemment préférable à l'ancienne notation en grammes de tanin par litre, puisque l'on titre en réalité plusieurs corps très différents. Si toutefois on veut conserver cette notation, on utilisera la relation suivante.

Nous avons constaté qu'une solution aqueuse de 1 g. par litre d'acide tannique RP (tanin à l'éther ou acide gallotannique pur $\text{C}^{14} \text{H}^{10} \text{O}^9$) desséché titre 24 à 25 milliéquivalents de $\text{Mn O}^4 \text{K}$, relation qui est très peu différente de celle indiquée par NEUBAUER.

Séparation par l'acétate d'éthyle des tanins et du colorant

« Dans une ampoule à décanter de 100 cc. préalablement lavée à l'acide sulfochromique et disposée sur un support, on verse 20 cc. d'acétate d'éthyle et 10 cc. de vin privé d'alcool (par évaporation et dilution au volume initial). L'ampoule étant bouchée avec son bouchon émeri et renversée, on l'agite pendant une minute, assez vivement, mais sans violence, sans provoquer une émulsion entre le

liquide et l'air et en le renversant de temps à autre, puis on laisse reposer.

Après quinze minutes environ, on laisse le liquide inférieur, c'est-à-dire le vin traité, le résidu, s'écouler dans un ballon jaugé de 50 cc. Après quelques instants de repos, on laisse écouler de même la petite quantité de liquide rassemblée à la partie inférieure. On agite de nouveau l'ampoule pour détacher les parcelles de vin restées adhérentes aux parois, on laisse reposer et on décante de nouveau. Bref, on s'efforce de réaliser la meilleure séparation possible.

On verse ensuite l'acétate d'éthyle restant dans l'ampoule, c'est-à-dire l'extract, dans un ballon de 300 cc., on rince l'ampoule deux fois avec 10 cc. d'acétate d'éthyle que l'on verse dans le même ballon.

On a donc deux portions qui vont être titrées l'une et l'autre par $Mn O^4 K$.

1° *Colorant*. — On complète à 50 cc. avec de l'eau distillée le ballon jaugé qui a reçu le résidu. On mélange et on prélève 10 cc. de cette solution (qui correspondent à 2 cc. de vin) que l'on verse dans un bécher avec 50 cc. de la solution acide de carmin d'indigo. On titre par $Mn O^4 K$ comme il a été dit. On retranche du nombre trouvé le volume de $Mn O^4 K$ correspondant au carmin d'indigo. On multiplie par 5 et on obtient ainsi le nombre de milliéquivalents de $Mn O^4 K$ consommés par la matière colorante d'un litre de vin.

2° *Tanin*. — « On verse 10 cc. d'une solution d'acide tartrique à 5 g. par litre neutralisé à moitié dans le ballon qui contient l'acétate d'éthyle. On adapte le ballon à un réfrigérant descendant afin de condenser et de recueillir l'acétate d'éthyle distillé, et on chauffe très lentement ; si le chauffage n'est pas très lent, il y a risque d'explosion. Lorsque tout l'acétate d'éthyle est chassé, on vide le ballon dans un ballon jaugé de 50 cc., on le rince avec de l'eau distillée et on complète le ballon jaugé à 50 cc. Exactement comme pour le colorant, on prélève 10 cc. que l'on titre par $Mn O^4 K$. On obtient le nombre de milliéquivalents de $Mn O^4 K$ consommés par le tanin d'un litre de vin (pour augmenter la précision on peut faire une prise de 25 cc. au lieu de 10 cc.)

Remarques. — 1° En additionnant le titre de l'extract et le titre du résidu on retrouve, à quelques unités p. 100 près, le titre du vin entier. En ce sens, la technique est excellente.

2° Par contre, la séparation du tanin et du colorant n'est pas parfaite. En effet, d'une part, l'acétate d'éthyle se colore très légèrement en rouge et, d'autre part, une solution de tanin à 0,4 g. par litre, titrant 9,6 (ordre de grandeur du titre des vins rouges en tanin) n'abandonne à l'acétate d'éthyle, dans les conditions opératoires décrites, que 8 équivalents. Une solution à 2 g. par litre titrant 50 cède 35 à l'acétate d'éthyle. Il n'est pas possible d'augmenter la quantité d'acétate d'éthyle car la quantité de colorant extrait deviendrait appréciable».

Critique. — Nous avons confronté le mode opératoire de RIBEREAU-GAYON et MAURIE avec le nôtre ; les résultats sont tout différents, la proportion d'œnotanin extraite par l'acétate d'éthyle par rapport à la totalité des matières tannoïdes du vin étant bien moins élevée que celle précipitée par notre réactif à l'acétate de zinc ammoniacal, alors que notre méthode donne des résultats déjà inférieurs à ceux qu'obtenaient nos devanciers (tableau IX). Mais si RIBEREAU-GAYON et MAURIE séparent d'une façon intéressante, sinon complète un tanin non colorant de l'ensemble des matières tannoïdes du vin,

TABLEAU IX

Vin n° 1

Densité à 15°	996,2
Degré Salleron	8,55
Acidité totale	3,5
» volatile	0,49
» fixe	3,01
Extrait sec	17,63

Oxydabilité E. N.		Oxydabilité R. G.		id. pour 1 cc. de vin
Rés. en cc. MnO ⁴ K N/10 pour 10 cc. de vin		Rés. en cc. MnO ⁴ K N/100 pour 2 cc. de vin		
Totale (10 cm ³ de vin)	4,05	I	II	
Après défécation	1,60	Vin désalcool. .. 4,65		2,3
des mat. tannoïdes				
Totales	2,45	Extraits n° 1 .. 1,5	1,45	0,75
de l'œnotanin T	1,6	n° 2 ..	0,1	
des polyphénols non		Résidu	3,1	1,5
tanins P	0,85	Total 4,6	4,55	2,25
		(résidu + extrait)		

TABLEAU IX (suite)

Vin n° 2 A. 1942

Densité à 15°	997,8
Degré Salleron	10,5
Acidité totale	5,05
» volatile	0,29
» fixe	4,76
Extrait sec	25,43

Oxydabilité E. N.		Oxydabilité R. G.		id. pour 1 cc. de vin
Rés. en cc. MnO ⁴ K N/10 pour 10 cc. de vin		Rés. en cc. MnO ⁴ K N/100 pour 2 cc. de vin		
Totale	5,85	Vin désalcoolisé	7,8	3,9
après défécation	1,70	Extrait	2,45	1,22
des mat. tann. tot.	4,15	Résidu	5,55	2,77
de l'œnotanin T	2,4	Total (résidu + extrait)	8,00	4
des polyphénols non tanins P	1,75			

le lot restant qui colore en rouge leur solution, lorsque celle-ci est acide ne contient pas forcément que des matières colorantes; elle contient avec certitude, en quantité non négligeable, une substance qui fait flocculer la gélatine dans ses sols, propriété qui nous a servi à distinguer l'œnotanin des autres matières tannoïdes du vin.

Nous avons même constaté que le lot « matières colorantes RIBEREAU-GAYON » donne une solution beaucoup plus précipitable par la gélatine que le lot « œnotanin RIBEREAU-GAYON ». Craignant de ne pas avoir effectué une extraction suffisamment poussée du corps soluble dans l'acétate d'éthyle, nous avons opéré de la façon suivante :

a) A 10 cm³ de vin rouge, dans une ampoule à décantation de 150 cm³, nous avons ajouté 20 cm³ d'acétate d'éthyle ; 5 minutes d'agitation, 15 minutes de repos ; décantation. Nouvelle addition de 20 cm³ d'acétate d'éthyle ; 5 minutes d'agitation ; 15 minutes de repos ; décantation. Nous avons obtenu ainsi l'extrait n° 1.

b) Nouvelle addition de 20 cm³ d'acétate d'éthyle ; 5 minutes d'agitation ; 15 minutes de repos ; décantation ; lavage de la solution aqueuse résiduelle par 10 cm³ d'acétate d'éthyle qui sont ensuite réunis aux 20 cm³ précédents ce qui donne l'extrait n° 2 et le résidu.

L'extrait n° 2 ne donne pas de réaction des matières tannoïdes (il se trouve, dans le cas particulier du vin étudié, dont la couleur est usée, ne pas être coloré) ; nous pouvons donc penser avoir séparé du vin tout ce qui était soluble dans l'acétate d'éthyle ; malgré tout, le résidu précipite encore la gélatine d'une façon importante.

L'extrait n° 1 qui, d'après RIBEREAU-GAYON et MAURIE, contient le tanin précipite au contraire très peu la gélatine relativement à son pouvoir réducteur vis-à-vis du permanganate de potassium à froid et nous ne comprenons pas bien ce que veulent dire ces auteurs lorsqu'ils invoquent l'intérêt de leur méthode en ce qui concerne le collage des vins ; « Cette évaluation (celle du tanin extrait du vin par l'acétate d'éthyle) est au point de vue pratique, disent-ils, intéressante, parce que le tanin, ainsi dosé, semble bien être celui qui intervient dans le collage et dans la dureté ou astringence des vins, et on s'apercevra que les vins en renferment beaucoup moins qu'on ne le supposait ».

De ce point de vue pratique, c'est à notre avis l'ensemble des substances qui provoquent la floculation de la gélatine qu'il y a intérêt à doser, comme nous le faisons. La séparation du tanin RG est néanmoins un pas supplémentaire très intéressant dans la connaissance des constituants tannoïdes du vin et la pratique en tirera tôt ou tard quelque avantage.

Pour comparer avec plus de précision l'extrait n° 1 et le résidu du point de vue de leur pouvoir de faire floculer la gélatine, l'extrait n° 1 ayant un pouvoir réducteur 2 fois plus faible environ que le résidu, nous avons fait une nouvelle extraction du même vin en diluant cette fois 2 fois moins l'extrait que le résidu ; nous avons obtenu ainsi deux solutions possédant le même pouvoir réducteur vis-à-vis du permanganate de potassium à froid.

Nous avons traité 40 cc. de chacune de ces solutions par 20 gouttes de solution aqueuse de gélatine 1%.

Les résultats de cet essai sont résumés dans le tableau X.

Quoique les deux solutions étudiées (extrait et résidu) aient même pouvoir réducteur vis-à-vis du permanganate de potassium à froid, c'est l'extrait, sensé contenir tout le tanin du vin, qui donne très nettement le plus faible précipité par la gélatine ; on voit que ce précipité occupe moins du cinquième du volume de l'autre en tenant compte de ce que les tubes à centrifuger utilisés étaient coniques.

TABLEAU X

	Vin I		Vin II	
	résidu	extrait	résidu	extrait
Oxydabilité en cm ³ de MnO K N/10 pour 10 cc. :				
avant précipitation	3,1	3,0	5,55	4,9
après précipitation par la gélatine ..	1,85	2,1	4,1	2,3
Couleur de la solution après précipitation	incolore	incolore	rose	incolore
Couleur du précipité	rouge-brunâtre	brun clair	rouge	brun clair
Hauteur du précipité après centrifugation	20 mm.	4 mm.	22 mm.	4 mm.
Nouveau traitement de la solution par la gélatine	précipite très légèrement	néant même 12 h. après	précipite légèrement	très léger trouble

On constate d'autre part qu'une fois toutes les matières colorantes éliminées du résidu, celles-ci contiennent encore un tanin incolore capable de faire flocculer la gélatine.

On peut en conclure que les matières tannoïdes du vin peuvent être classées de la façon suivante :

Oenotantin E. N.	Polyphénols non tanins
Floccule la gélatine	Ne flocculent pas la gélatine
Tanin R G - Tanin X - Des mat. color.	Matières colorantes
sol. dans l'acétate d'éthyle	(et polyphénols non colorants ?)
	Insol. dans l'acétate d'éthyle

Le tanin X, insoluble dans l'acétate d'éthyle, mais soluble comme nous le verrons, ainsi que le tanin R. G. dans l'éther, aurait une composition différente de celle du tanin R. G.

Rien ne prouve d'une façon certaine que des substances tannoïdes incapables de faire flocculer la gélatine (des matières colorantes et autres) ne se trouvent pas dans le groupe « Oenotantin E. N. » en

combinaison avec des tanins incolores ou entraînés par adsorption ; nous allons essayer de mieux préciser cette question. Mais à côté du tanin R. G. soluble dans l'acétate d'éthyle, il semble bien qu'on peut conclure à l'existence d'un tanin X insoluble dans ce solvant.

RIBEREAU-GAYON et MAURIE soulignent que « les nombres (1) relatifs à l'extrait, au résidu, comme au vin entier, varient d'une manière à peu près parallèle, ce qui se traduit par des variations assez faibles de la colonne « Extrait p. 100 » De telle sorte qu'en pratique la détermination de l'indice sur le vin entier paraît suffisante ». Mais si le résidu ne contient, parmi les matières tannoïdes que les matières colorantes, la couleur du vin et l'indice du résidu devraient varier de façon parallèle ; il n'en est pas ainsi sur le tableau des résultats analytiques de RIBEREAU-GAYON et le pH ne peut, à lui seul en être la cause. Cela s'explique bien, par contre lorsqu'on tient compte de la présence dans le résidu, à côté des matières colorantes, de matières tannoïdes non colorantes.

B. — *Essais d'électrophorèse et d'électrodialyse*

Il est intéressant de préciser l'état physico-chimique des matières tannoïdes dans les vins, d'autant plus qu'une telle étude permet d'espérer une séparation parmi ces substances de celles qui sont dans ces boissons sous des formes différentes. Des essais de diffusion et d'ultra-filtration à travers une membrane de cellophane ne nous ayant pas donné les résultats espérés, nous avons, sur le Conseil de notre maître M. le Professeur GAY, soumis des vins aux phénomènes de l'Électrophorèse et de l'électrodialyse.

Il s'agissait de recueillir séparément :

A. Les matières tannoïdes transportées vers l'anode :

- a) en solution vraie,
- b) en micelles de colloïde.

B. Les matières tannoïdes transportées vers la cathode :

- a) en solution vraie,
- b) en micelles de colloïde.

(1) Tableau p. 74 de leur étude.

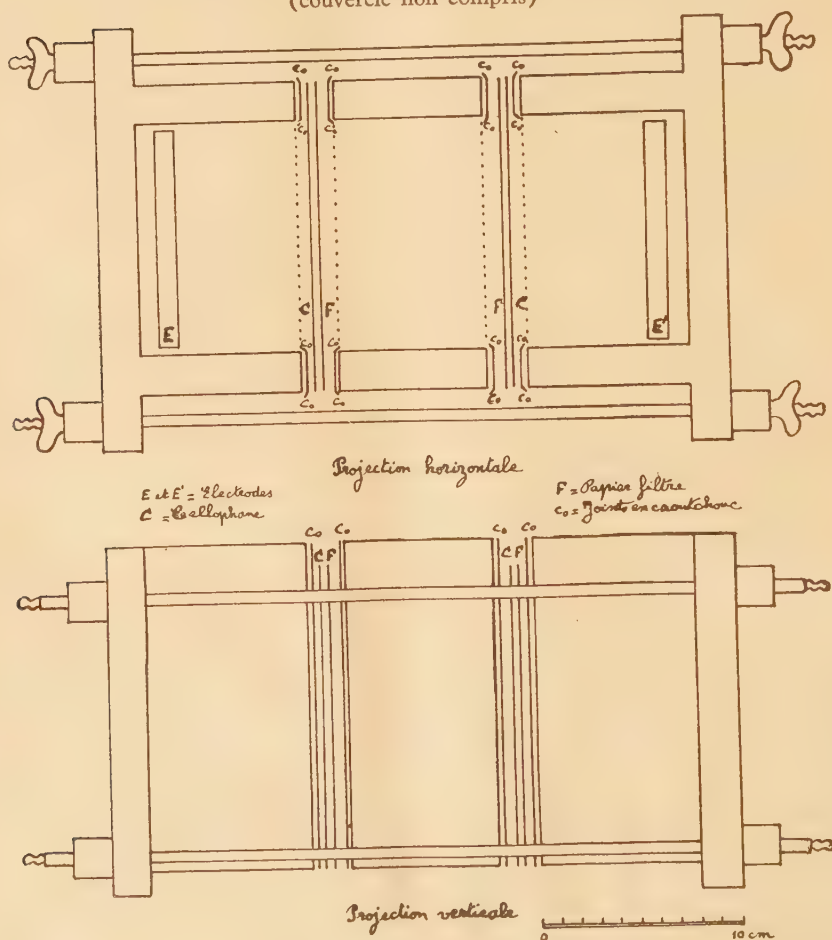
Nous avons, dans ce but, utilisé une cuve spéciale (41) telle que nous l'a conseillée M. le Professeur ROCHE de la Faculté de Médecine de Marseille, avec quelques modifications cependant.

Conditions de l'expérience.

Emploi d'un récipient en ciment armé (Fig. II) constitué par 3 parties maintenues les unes contre les autres au moyen de 4 tringles métalliques à extrémités filetées pour vis à ailettes.

Fig. II

RÉCIPIENT A ÉLECTROPHORÈSE ET ÉLECTRODIALYSE
(couvercle non compris)



Deux feuilles de cellophane maintenues par des rebords en caoutchouc sont fixées de façon à diviser le récipient en 3 compartiments. Chaque feuille de cellophane est recouverte, dans le compartiment central, d'une feuille de papier filtre destinée à empêcher les particules qui s'accumuleraient éventuellement sur la cellophane, de tomber dans le compartiment central.

Dans le compartiment central sont placés :

- 1 l. 5 de vin rouge ;
- un petit sac en étoffe blanche contenant des cristaux de bitartrate de K destinés à s'opposer à la diminution de l'acidité du vin ;
- un thermomètre.

Dans les autres compartiments :

- 1 l. d'eau distillée ;
- une électrode en graphite.

Un couvercle avec joint au mercure ferme le récipient.

Un appareil producteur de CO_2 permet d'envoyer ce gaz dans le récipient et de maintenir une atmosphère de CO_2 à la surface des liquides pour éviter leur altération.

Un réfrigérant à eau courante s'oppose aux élévations de température.

Une différence de potentiel de 55 volts est réalisée et maintenue 26 jours entre les électrodes en graphite.

Etude des produits obtenus.

(voir le tableau n° XI des résultats analytiques)

Les liquides et solides prélevés dans l'appareil peuvent être classés en 2 catégories :

- 1° Ceux qui paraissent être ou contenir des matières tannoïdes ;
- 2° Ceux qui n'en contiennent pas.

I. Produits intéressants :

- n° 1 : liquide du compartiment droit (+) (Voir la Fig. III) ;
- n° 2 : liquide du compartiment central ;
- n° 3 : substance noire accumulée dans le papier filtre de gauche et entre ce papier et la cellophane de gauche (—).

N° 1. — Liquide trouble, donne après filtration une solution brun-jaunâtre et un résidu brun-noirâtre peu abondant.

Ce résidu est soluble dans le SO^4H^2 1%, donnant une solution de caractères identiques à celle du liquide n° 1.

La solution n° 1 précipite par la gélatine et par l'acétate de Zn ammoniacal E. N. Mais la solution et le précipité sont

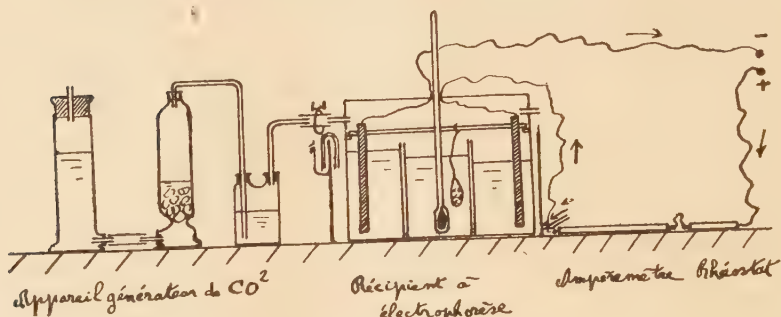


Fig. III

très peu réducteurs du MnO^4K à froid. La solution contient du tanin très peu réducteur du MnO^4K (cela vient-il de ce qu'il a été partiellement oxydé dans le compartiment anodique ?)

Ce même liquide anodique est obtenu dans l'électrophorèse des liquides suivants :

vin blanc ;

solution de polyphénols non tanin E. N. ;

solution d'œnotanin E. N. avec de plus, dans ce cas, comme dans le vin rouge, un dépôt de matière colorante sur la cellophane côté-cathode.

Ces deux dernières solutions ont été obtenues en traitant du vin rouge par notre réactif à l'acétate de zinc ammoniacal, le vin ayant été préalablement neutralisé par de l'ammoniaque 22° Bé. La solution de polyphénols a été ensuite acidifiée par un mélange d'acide tartrique et d'acide acétique de façon à ne pas trop abaisser son pH ; quant à l'œnotanin il a été remis en solution en utilisant ces mêmes acides dilués.

Que peut-être cette matière tannoïde ?

TABLEAU XI

	Vin témoin	Liquide droit (+) filtré 1	Liquide centre filtré 2	Papier filtre gauche et cello- phane gauche lavés par 100 cc d' SO^4H^2 10/0 3
Volume		820 cc.	1185 cc.	<i>filtrat rouge vif</i>
Densité	996,4			
Degré Salleron	1008		6075	
Acidité totale en g. $\text{SO}^4\text{H}^2/1$	4,2	5,9	4,3	
Acidité vol.	0,67		1,14	
Acidité fixe	3,53		3,16	
Extrait sec	23,3			
pH	3,3		3,4	

Oxydabilité par ma méthode (pour 10 cc. vin) en $\text{MnO}^4\text{K N}/10$

totale	5,25	1,55	1,85	2,80
après défécation ..	1,70	1,4	1,3	0
des tannoïdes totaux	3,55	0,15	0,55	2,8
de l'œnotanin	2,4	0,2	0,35	0,8
des polyphénols ..	1,15	0	0,2	2
Intensité colorante au vinocolorimètre	rouge 230			
unité Roos	3,25		1/15 du témoin	

Oxydabilité par méthode Rib. Gayon (pour 2 cc. vin en $\text{MnO}^4\text{K N}/100$)

totale	7,6	0,4	1,3	2,7
du résidu	5,5	0,4	1,3	2,65
de l'extrait par acé- tate d'éthyle	2,4	0	0	0,15

idem. (pour 10 cc. vin en cc. $\text{MnO}^4\text{K N}/10$)

totale	3,8	0,2	0,65	1,35
du résidu	2,75	0,2	0,65	1,32
de l'extrait	1,2	0	0	0,07

(à suivre)

TABLEAU XI (suite)

	Vin témoin	Liquide droit (+) filtré	Liquide centre filtré	Papier filtre gauche et cello- phane gauche lavés par 100 cc d' SO^4H^2 1%
		1	2	3
Action de l'acétate de Zn ammu. E. N.	abondant précipité	abondant précipité	très faible précipité	précipité
Action de la gélatine sur le liquide	+	+	?	+
sur le liquide dés- alcoolisé	+	+		+
sur le résidu		+		+
sur l'extrait		néant		néant

Le vin blanc utilisé ne contenant pas de tanin, elle ne peut être qu'un polyphénol non tanin, non colorant, qui prend, par oxydation à l'anode, la propriété des tanins de faire flocculer la gélatine.

Comment expliquer son apparition dans le cas de l'électrophorèse d'une solution d'œnotanin E. N. ? Il est vraisemblable que des polyphénols non tanins ont été entraînés par adsorption par l'acétate, lors de la précipitation de l'œnotanin, ces polyphénols une fois redissous et soumis, à l'action du courant continu, pouvant se diriger vers l'anode.

N° 2. — Légèrement trouble ; rosé après filtration.

Se trouble légèrement par la gélatine et par l'acétate de Zn ammon. E.N. Il contient encore des quantités non négligeables de matières tannoides : peu de tanin et de substance colorée, mais une proportion relativement élevée de polyphénols. Pas de matière extractible par l'acétate d'éthyle.

N° 3. — Papier filtre de gauche et cellophane de gauche (sa face droite) ont été lavés par 100 cm³ de SO^4H^2 1% ; nous avons obtenu ainsi une solution rouge vif, mais une partie de la substance brun-noirâtre, quoique se colorant en milieu acide, ne s'est pas dissoute.

La solution précipite par la gélatine, mais toute sa couleur n'est pas ainsi éliminable ; après cette opération, le liquide garde un pou-

voir réducteur relativement élevé vis-à-vis de MnO^4K à froid : 10 cc. de liquide réduisent 2 cc. 05 de $\text{Mn O}^4 \text{K N}$ 100 au lieu de 2 cc. 7 avant traitement par la gélatine.

La proportion de matière tannoïde extractible par l'acétate d'éthyle est faible. Malgré cela, étant donnée l'action de la gélatine, on voit que cette solution contient du tanin, que ma méthode permet de doser.

II. Produits peu abondants ou présentant des réactions négatives.

N° 4. — Liquide contenu dans le compartiment de gauche (cathodique). Il y a, en outre, dans ce compartiment du carbonate de Ca déposé.

Liquide alcalin (1,95 g./l. en Na OH).

Acidifié légèrement par le $\text{SO}^4 \text{H}^2$ il ne se colore pas, ni ne précipite par la gélatine. Il ne donne pas non plus de réaction nette avec le chlorure ferrique.

N° 5 — Papier filtre, côté droit (anodique) coloré en rose.

Lavé par 50 cc. de $\text{SO}^4 \text{H}^2$ 1%, il donne une solution très légèrement rose qui ne précipite pas par la gélatine.

Conclusions.

Par électrophorèse, les matières tannoïdes du vin rouge sont déplacées :

1° Les unes suivent le courant et sont arrêtées par la cellophane ; on a donc affaire à des substances colloïdales dont les micelles, dans les conditions de pH des vins : 3 environ, sont chargés + (Le pH du liquide central est resté entre 3,3 et 3,4). Elles comprennent les matières colorantes du vin qui ont été presque toutes ainsi déplacées puisque le liquide du compartiment central est à peine rosé ; parmi ces matières colorantes, les unes sont précipitables par la gélatine, les autres ne le sont pas.

Il y a aussi dans ce dépôt : des matières tannoïdes non colorantes, solubles dans l'acétate d'éthyle : tanin R. G.

2° Les autres matières tannoïdes remontent le courant et traversent la cellophane pour se retrouver dans le liquide anodique.

Elles étaient donc vraisemblablement en solution vraie dans le vin dans lequel elles ont été dissociées en ions : elles devaient s'y trouver sous forme de sels ou d'acides. Elles ont les caractères de

tanins peu réducteurs, mais paraissent avoir pour origine les polyphénols non tanins du vin qui auraient été oxydés dans le compartiment anodique.

3° Dans le vin, reste très peu de matière colorante et d'œnotanin, et cependant une proportion encore appréciable de polyphénols non tanins, lesquels sont peut-être pour une part simplement des leucodérivés des matières colorantes.

Nous pouvons maintenant compléter le schéma de la page 68.

Oenotantin EN flocule la gélatine	Polyphénols non tanins EN ne floculent pas la gélatine
Tanin RG - Tanin X - Mat. color. Mat. colorantes - Mat. non color.	
soluble dans	
l'acétate	insolubles dans l'acétate d'éthyle
d'éthyle	
Sur cellophane côté cathode	dans compartiment anodique

C. — *Méthode Maurié à l'éther sulfurique*

(1942) (87)

M. MAURIE (87) a fait, sous la direction de M. RIBEREAU-GAYON, une étude récente de l'extraction des matières tannoïdes du vin par l'éther sulfurique au moyen de l'appareil de Hagen, comme l'avait proposé PEYNAUD (107). Il dose le vin total désalcoolisé, extrait et résidu, par le permanganate de K d'une part, le brome d'autre part.

« L'appareil de Hagen se compose d'un ballon récepteur et évaporateur à la fois, d'un condenseur à circuit d'eau et d'une partie intermédiaire composée d'un cylindre de verre qui reçoit au moment de l'extraction, le récipient contenant le vin à traiter. Dans ce récipient plonge un diffuseur formé d'un entonnoir dont la tige se termine par plusieurs pointes très fines (huit) permettant ainsi, au moment, où l'éther circule, une surface de contact très grande de l'éther avec le vin ».

Mode opératoire et marche de l'appareil

« On verse dans le ballon 20 cc. d'eau distillée et 250 cc. d'éther sulfurique ; on place ensuite le cylindre de verre à l'intérieur duquel

se trouve le diffuseur avec 50 cc. de vin ; enfin, le condenseur est mis en dernier lieu. Ces trois parties sont assujetties par des rodages normalisés.

La vaporisation de l'éther est produite par un réchaud électrique de 250 watts, à plaque, fonctionnant avec la petite résistance du centre de façon à obtenir un chauffage modéré. L'éther vaporisé se condense dans le réfrigérant et tombe dans l'entonnoir diffuseur, traverse le vin pour former à sa surface une phase d'éther qui, arrivée à une certaine hauteur (5 cm.) retombe dans le ballon (on peut arrêter ce retour de l'éther, grâce à un robinet interposé entre le ballon et le reste de l'appareil) pour être à nouveau vaporisé, laissant à l'eau les corps entraînés. On peut ainsi faire circuler dans le vin des litres d'éther ; ce qui constitue une extraction énergétique, bien que le tanin soit très peu soluble dans l'éther.

Les extractions ont duré 7 heures ; au bout de ce temps, le robinet est fermé ; l'eau se trouvant dans le ballon est ainsi séparée de l'éther qui se rassemble dans la partie supérieure où il sera recueilli afin de pouvoir être à nouveau utilisé après purification. On possède à ce moment deux liquides bien distincts : l'extrait et le résidu. L'extrait est versé dans un flacon jaugé de 100 cc. ; il a une couleur jaune variant d'intensité avec les vins. On opère de même pour le résidu, après l'avoir lui aussi, séparé de l'éther. La détermination de l'indice de brome (ou de l'indice de permanganate) est maintenant possible ».

On pourra se reporter à l'original pour avoir le mode opératoire relatif à la détermination de l'indice de brome ; quant à l'indice de permanganate son mode d'obtention a été décrit page 62.

Cette étude met en évidence, entre autres, les points suivants :

1° « Les 2 indices, celui de brome et celui de permanganate, ne sont pas équivalents. Le brome et le permanganate ne dosent pas la même chose ou du moins certains vins consomment, à concentration égale, à peu près autant de brome, tandis que d'autres consomment relativement plus de brome que de permanganate ». Les 2 indices sont par contre, très semblables pour une solution d'acide tannique pur (tanin à l'éther pour analyse Rhône-Poulenc). C'est dire que les composés phénoliques du vin, y compris les composés phénoliques non colorés, sont chimiquement très différents de l'acide tannique ; c'en est, dit l'auteur, une preuve supplémentaire.

2° La comparaison des résultats chimiques et des constatations d'ordre organoleptique montre que « la considération de l'indice de permanganate fait, mieux que celui de l'indice de brome, ressortir la faible teneur en composés phénoliques de ces vins et « leur souplesse », leur peu d'astringence.

3° « L'éther extrait plus de composés phénoliques que l'acétate d'éthyle et cela bien que l'éther n'entraîne pas du tout de colorant comme l'acétate d'éthyle le fait (en petite quantité). Il est donc clair que l'extraction par l'éther est sensiblement plus parfaite et, bien qu'elle soit plus longue et plus délicate, elle doit être préférée dans des études sur les composés phénoliques du vin ».

4° « Il ne semble pas que les éléments de l'astringence puissent seulement être localisés dans les substances extraites par l'éther sulfurique. Au contraire, dans le cas du St-Emilion 1937, le plus riche en composés phénoliques du tableau précédent (1) on a goûté, après en avoir chassé l'éther et après les avoir ramenés au même degré alcoolique que le témoin, l'extrait et le résidu : il semble que l'âpreté soit restée dans le résidu et soit par conséquent due sinon au colorant, du moins à des substances non extraites par l'éther et accompagnant le colorant ».

5° « Finalement, dans les techniques que nous (MAURIE) avons étudiées, les plus intéressantes sont, d'une part la titration par le permanganate, d'autre part l'extraction par l'éther sulfurique ».

Ces conclusions coïncident parfaitement avec les nôtres et si notre méthode de dosage donne des résultats légèrement trop forts comme nous croyons avoir des raisons de le craindre, l'erreur, limitée par les résultats de la méthode MAURIE qui seraient plutôt faibles, paraît être très modérée.

Faute d'appareil de HAGEN, nous n'avons pu encore comparer les résultats du mode opératoire de MAURIE et le nôtre, mais si nous les rapprochons des résultats de l'extraction à l'acétate d'éthyle, nous voyons que l'extraction à l'éther suivi d'un dosage au permanganate donne des chiffres 1,6 à 2,1 fois plus élevés, notre mode opératoire aboutissant à des chiffres de 1,9 à 2,1 fois plus élevés. Cela revient

(1) Tableau de résultats analytiques publiés par l'auteur : A. MAURIE. Les composés phénoliques du vin, matières colorantes et tannoides Bull. Off. Int. Vin Septembre-Octobre 1942 p. 45.

à dire que notre mode opératoire, beaucoup plus simple que celui de M. MAURIE, paraît concorder avec lui. Une étude ultérieure permettra d'affirmer dans quelle mesure.

LA MATIÈRE COLORANTE DU VIN ET SA COULEUR — DOSAGE —

Il ne faut pas confondre la couleur du vin et la matière colorante qu'il contient.

La matière colorante n'est qu'un des facteurs, essentiel il est vrai, de la couleur ; mais, pour une même quantité de matière colorante contenue dans un certain volume de vin, la couleur du vin pourra varier en fonction d'autres facteurs, le pH du milieu par exemple, qui agissent sur la qualité de cette couleur.

Tant que nous ne pourrons pas lier, par une relation simple, la couleur du vin et sa matière colorante il nous faudra étudier séparément chacune d'elles.

A. — La couleur des vins.

Elle peut être envisagée, elle-même de plusieurs façons différentes.

1^o On peut vouloir, en effet, exprimer par des nombres la couleur, telle qu'elle se présente, de façon à pouvoir comparer, à ce point de vue, des vins différents ou un même vin, à des périodes différentes de son existence.

Il y a lieu dans ces conditions, de considérer :

- a) L'intensité colorante ;
- b) La nuance.

2^o On peut désirer exprimer par des nombres le pouvoir colorant d'un vin en vue de le faire entrer dans des coupages ; il faut, pour cela, se mettre toujours dans les mêmes conditions (pH) pour comparer les différents vins à ce point de vue.

I. L'INTENSITÉ COLORANTE ET LA NUANCE DES VINS

Pour les exprimer par des nombres il faut éviter de modifier le milieu vin qui contient la couleur en solution. Il faut le comparer à une échelle colorante type.

a) *Vinocolorimètre de Salleron* (113 et 137). — C'est l'appareil le plus ancien, toujours utilisé. Il est basé sur la comparaison de la couleur du vin à celle des éléments de la gamme des couleurs franches de CHEVREUL qui comprend les 1^{er}, 2^o, 3^o, 4^o et 5^o violet rouge, puis le 1^{er}, 2^o et 3^o rouge. Ces couleurs sont reproduites par teinture sur satin. Huit disques de satin teints suivant ces huit teintes sont insérés sur un carton ; ils forment l'échelle des teintes.

De plus, chacune d'elles représente une unité de coloration. L'appareil est constitué par une lunette, ou tube, à travers laquelle on aperçoit l'une des teintes de la gamme et par une cuve de cristal que l'on a remplie de vin et dans laquelle se meut un cylindre en cristal qui permet de voir ce vin sous des épaisseurs variables, sur un fond de satin blanc.

On promène les différents termes de la gamme sous l'appareil en faisant varier l'épaisseur « e » de la lame de vin ; on s'arrête quand l'accord paraît obtenu entre la couleur (nuance et intensité) de la lame de vin et du disque en satin coloré.

La couleur du vin est alors définie par sa nuance, celle du disque de satin correspondant (2^o VR par exemple : 2^o violet rouge), et par l'épaisseur de vin exprimée en centièmes de millimètres (par ex. : 2,50) que l'on lit sur la graduation.

L'intensité peut être exprimée différemment, elle peut l'être en nombre de couleurs : 10/e, l'unité de couleur étant attribuée au vin examiné sous 10 mm. d'épaisseur.

Si $e = 2,5$ mm., on dira que le vin a 4 couleurs.

Cet appareil n'est pas parfait ; il faut se méfier de ce que la teinture sur satin pâlit avec le temps et surtout à la lumière, de telle sorte que les résultats ne sauraient être constants ; ils manquent d'ailleurs de sensibilité et varient avec l'opérateur.

b) *Procédé Andrieu* (113). — Il utilise un appareil relativement compliqué et cher, appelé chromatomètre, qui se compose de deux corps traversés chacun par un faisceau lumineux ; l'un d'eux donne la teinte de comparaison, celui de droite par exemple, l'autre contient une petite cuve en cristal dans laquelle se place le vin à observer et dont l'épaisseur peut varier au moyen d'un cylindre de cristal qui plonge dans le liquide.

Un faisceau lumineux réfléchi par un miroir qui se trouve au bas de l'appareil est divisé en deux par un prisme, chaque faisceau se-

condaire étant dirigé sur l'un des corps de l'instrument. A droite, le faisceau lumineux traverse successivement : un nicol destiné à polariser la lumière, une lame de quartz d'épaisseur déterminée, enfin un second nicol analyseur. Un nouveau prisme dirige le faisceau, avec celui de gauche, dans le même oculaire où ils sont vus par le même œil sous la forme de deux demi-cercles. C'est la lame de quartz qui colore le faisceau ; elle est d'épaisseur telle qu'elle donne le rouge pur de Biot quand les axes des nicols, polariseur et analyseur, sont en croix, c'est-à-dire à 90° .

En faisant tourner le nicol analyseur, on peut obtenir toutes les nuances du violet au jaune en passant par le rouge, c'est entre ces deux extrêmes que sont comprises les couleurs des vins.

Pour procéder à une détermination, on commence par orienter l'instrument à blanc de manière à ne pas distinguer de différence entre l'éclat des deux moitiés de cercle vues dans l'oculaire. On interpose alors la lame de quartz ; on met du vin dans l'auge.

L'œil regardant constamment à travers l'oculaire, on fait varier, d'une part l'épaisseur de vin traversée par le faisceau lumineux, d'autre part la position de l'axe du nicol analyseur jusqu'à ce qu'on ait rétabli l'égalité de nuance et d'intensité de coloration entre les deux demi-cercles de l'oculaire.

L'épaisseur du liquide traduit alors l'intensité colorante du vin, l'angle de l'analyseur avec sa position primitive exprime la qualité de la couleur.

Mesures photolorimétriques

Il est intéressant d'envisager l'emploi de la cellule photoélectrique qui permet de traduire automatiquement par des nombres l'intensité d'un faisceau de rayons lumineux. En faisant l'étude du vin au moyen de diverses radiations de longueurs d'onde connues, utilisées successivement et en notant chaque fois l'intensité du courant obtenu, on peut construire une courbe qui traduit la valeur du vin du point de vue de sa couleur.

Ce procédé, intéressant dans certains cas, par exemple pour l'étude de vins de cépages différents, n'a pour la pratique courante, que l'inconvénient de ne pas être simple.

Plus ou moins simplifié pratiquement au moyen d'appareils ingénieux mais coûteux, il a été proposé par divers auteurs.

Méthode FAURE et PALLU (1935) (30).

Ces auteurs déterminent la densité optique d'une lame de vin de 5 mm. d'épaisseur pour une radiation simple déterminée de longueur d'onde = 4600 Angström (lumière bleue), émise par une source lumineuse constante. L'observation se fait au moyen d'une cellule photo-électrique.

$$D = \log \frac{I_0}{I_1} = \log \frac{\text{incident}}{\text{transmis}}.$$

L'unité d'intensité colorante est appelée ROB = KD; K = constante; D = densité optique.

Le photocolorimètre est étalonné en unités ROB; cette opération a été faite par dilutions successives d'un même vin, les auteurs supposant qu'un vin dilué de son volume d'eau a pour intensité colorante un nombre de Robs moitié moindre, ce qui est faux. D'après JAULMES (66), on peut obtenir de bons résultats par ce procédé à condition de le perfectionner en définissant une teinte de base pour préciser l'unité de coloration.

Méthode BOUTARIC, FERRE et M^{me} ROY (1937) (12).

Ces auteurs ont établi, au moyen d'un spectrophotomètre, le spectre d'absorption du liquide pour l'ensemble des radiations visibles. Ils ont constaté que la densité optique de tous les vins examinés, dont les teintes sont pourtant très différentes, passe par un maximum pour une longueur d'onde voisine de 5200 Å. Comme cette radiation se trouve sensiblement dans la région spectrale pour laquelle l'œil présente son maximum de sensibilité, la mesure de la densité optique relative à cette radiation est susceptible de fournir, d'après les auteurs, une première indication intéressante sur le degré d'opacité du vin.

Une idée assez nette de la teinte pourrait être fournie par le quotient $\frac{h_1}{h_2}$ des densités optiques relatives aux radiations $\lambda_1 = 4800 \text{ Å}$ et $\lambda_2 = 6400 \text{ Å}$ situées respectivement dans le bleu et le rouge; ce quotient diminue lorsque l'opacité pour le bleu va en augmentant par rapport à l'opacité pour le rouge, c'est-à-dire à mesure que la lumière blanche transmise à travers le vin est plus appauvrie en radiations bleues qu'en radiations rouges et, par suite, que la teinte du vin est d'un rouge plus franc.

On simplifie, en somme, d'une façon intéressante, l'interprétation de l'analyse de la couleur des vins, mais l'appareil à employer reste coûteux.

Procédé COLLET (14).

Cet auteur conseille, d'après JAULMES (66), d'employer le photomètre oculaire de HASCKEK-HAINTINGER pour analyser la lumière transmise par une lame de vin de quatre millimètres d'épaisseur examinée au microscope.

La teinte est mesurée par le pourcentage de chaque lumière rouge (6400 Å); verte (5150 Å) et bleue (4800 Å) dans la lumière transmise, chaque pourcentage étant mesuré par photométrie pour chaque couleur.

L'intensité de la coloration du vin est donnée par l'éclat de la lumière transmise, en tenant compte de la sensibilité de l'œil vis-à-vis de chacune des trois couleurs : rouge, vert, bleu.

Cette mesure n'est pas absolue, mais elle permet une comparaison précise.

Echelles colorantes diverses.

On peut aussi créer des échelles colorantes en préparant des solutions de composition connue et de couleur inaltérable ou facilement reproductibles avec des proportions diverses mais connues de substances colorées telles que le permanganate et le bichromate de potassium, le bleu de méthylène.

On peut arriver ainsi à reproduire l'intensité colorante et la teinte de la plupart des vins.

Ce procédé a l'inconvénient d'être compliqué, étant données les nuances et intensités colorantes variées des vins, mais il évite de diluer ces liquides.

A. MAURIE (87) conseille le mode opératoire suivant : dans onze tubes à essai bien calibrés (après addition de 20 cm³ d'eau, on vérifie que la hauteur du liquide est la même dans chaque tube), on verse successivement 2 cm³ de permanganate de potassium N/10 et 3 cm³ de bichromate de potassium à 10 g. par litre. Le premier tube reste tel quel, puis on ajoute 1 cm³, 2 cm³, 3 cm³, 4 cm³ d'eau dans les suivants de façon à avoir des intensités décroissantes. Après mélange, on ramène les liquides ainsi obtenus à la même hauteur que le premier tube, soit 5 cm³.

On peut alors comparer le vin (prise de 5 cm³) qui est placé dans un tube à essai du même calibre et par conséquent à la même hauteur.

Les valeurs des différentes intensités sont déterminées en prenant comme nombre la quantité de permanganate de potassium exprimée en décigrammes par litre.

II. LE POUVOIR COLORANT D'UN VIN

Lorsqu'on désire évaluer le pouvoir colorant des vins, il faut modifier ces liquides de façon à les amener dans des conditions telles qu'ils soient tous comparables entre eux quelle que soit leur nuance et leur acidité ; on peut dans ce but effectuer une dilution des vins au moyen d'une solution acide convenablement choisie, jusqu'à amener l'intensité colorante à être égale à celle d'une unité matérielle de couleur.

a) *Choix d'une unité matérielle de couleur.* — Il faut que l'intensité colorante de cette unité soit suffisamment faible sans l'être trop, sinon les erreurs seraient trop grandes, et que la nuance soit telle que celle des vins dilués avec une solution acide tende vers cette nuance.

En fait, même si on les acidifie beaucoup, on n'arrive pas à faire prendre à tous les vins la même nuance. Il peut donc être utile, pour des expériences, dans un laboratoire, de créer des unités matérielles de nuances diverses suivant celle des vins étudiés.

Eug. THOMAS PIETRI (1900) avait proposé un mélange de fuchsine et de jaune Victoria (TRINITRO-Crésol), mais cette solution pâlit avec le temps et à la lumière et finit par tirer trop vers le jaune.

Une unité matérielle qui peut convenir pour des vins de nuances assez variées est celle de Roos :

$$\left. \begin{array}{l} 0,150 \text{ g. de } \text{MnO}^4\text{K} \\ 0,300 \text{ g. de } \text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2 \end{array} \right\} \text{ pour 1 litre d'eau.}$$

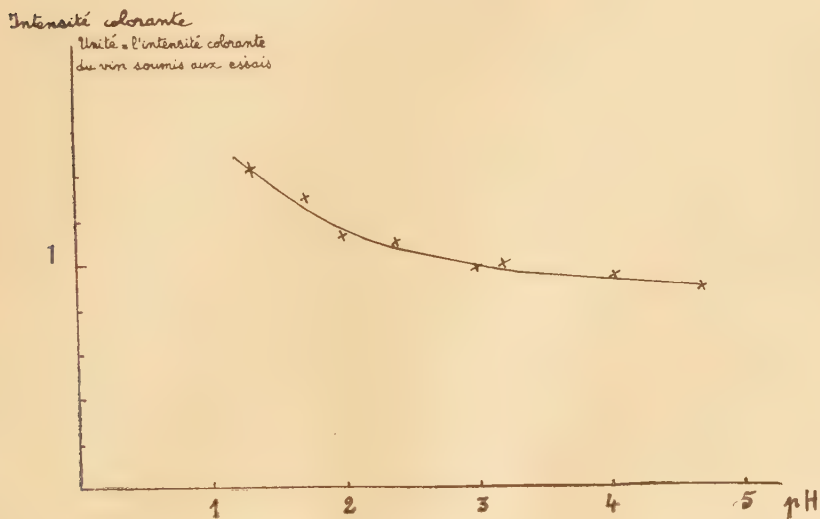
C'est la couleur d'un beau vin rosé.

b) *Choix de la solution acide servant à diluer le vin.* — La méthode Roos (113) consiste à utiliser de l'acide sulfurique à 5 %₁₀₀. J. VENTRE s'est servi (137) d'une solution de SO^4H^2 N/150, pH 2,3 (=0,327 g./l de SO^4H^2).

Quelle est l'influence du pH de la solution diluante sur l'intensité colorante du vin ?

Pour nous en rendre compte nous avons pris pour témoin, le mélange résultant de l'addition de 20 cm³ d'acide tartrique N/200 à 5 cm³ du vin et comparé, à ce liquide, l'intensité colorante de ce même vin, en le diluant avec des solutions acides (sulfuriques ou tartriques) de concentrations diverses. Nous avons construit la courbe des intensités colorantes trouvées, en fonction du pH de la solution diluante (Graphique III) pH du vin=3,3.

GRAPHIQUE III



La présence d'un point d'inflexion à tangente horizontale dans le voisinage de pH 3,3 montre que l'erreur commise est d'autant plus élevée que le pH de la solution diluante s'éloigne davantage de celui du vin.

L'erreur relative commise est inférieure à $\pm 13 \%$ lorsque le pH de la solution diluante reste entre 2,4 et 4,1 ; elle est bien plus faible entre les limites plus étroites autour de 3,3.

Le pH des vins étant relativement peu variable et généralement voisin de 3 à 3,2, on obtiendra de bons résultats en utilisant comme solution diluante une solution de pH 3 à 3,2 soit par ex. de l'acide tartrique N/200.

Lorsqu'on compare entre eux des vins de nuances différentes, une nouvelle cause d'erreur s'ajoute à la précédente ; il peut, alors, y avoir avantage à utiliser une solution suffisamment acide pour rapprocher l'une de l'autre les nuances des vins à comparer. Dans ce cas, il faut utiliser toujours la même solution, ne se servir que d'une solution d'un pH assez bas et en effectuant une dilution assez grande des vins, pour que le mélange, quel que soit le pH du vin, ait un pH voisin de celui de la solution diluante.

Nous conseillons d'employer de l'acide tartrique N ou N/10 ou de l'acide sulfurique N/150.

c) *Mode opératoire.* — L'unité matérielle de couleur ayant été choisie, l'unité Roos par exemple, ou un vin témoin, en mettre dans deux tubes à essai gradués en cm^3 jusqu'à 10 ; dans le cas du vin témoin, verser 5 cm^3 de vin et 5 cm^3 de solution diluante. Dans un tube à essai de même calibre placé entre les deux précédents, verser une prise $n \text{ cm}^3$ de vin étudié, variable avec sa couleur ; ajouter ensuite de la solution diluante, préalablement mise dans une burette, jusqu'à ce qu'on obtienne égalité d'intensité colorante avec les tubes témoins : soit $n' \text{ cm}^3$.

De la dilution réalisée, on déduit alors facilement par le calcul combien ce vin vaut d'unités d'intensité colorante. $I = \frac{n + n'}{n}$ dans le cas où les tubes témoins contenaient l'unité d'intensité colorante ; $I = \frac{(n + n')}{2n}$ lorsqu'ils contenaient la moitié de l'unité d'intensité colorante choisie (vin témoin + même volume de solution diluante).

Si le vin est moins coloré que le vin témoin, comparer en sens inverse le vin témoin au vin étudié que l'on prend alors comme témoin.

Lorsque l'unité matérielle de couleur n'est pas un vin (cas du liquide Roos) et qu'elle est plus colorée que le vin étudié, comparer celui-ci à l'unité par l'intermédiaire d'un vin plus coloré.

B. — La matière colorante des vins.

Comment déterminer le poids de matières colorantes contenues dans un échantillon de vin ?

Méthode LABORDE (51).

Elle est basée sur le principe suivant : ayant déterminé le poids total de matières tannoïdes (voir p. 27 : pour cet auteur les matières tannoïdes du vin comprennent l'œnotanin et la matière colorante), on peut avoir le poids des matières colorantes en déterminant le rapport de ce poids au poids total; dans ce but, on transforme l'œnotanin en matière colorante, puis on procède à une simple comparaison colorimétrique.

La transformation est réalisée à 120 degrés pendant 20 minutes après addition d'acide chlorhydrique ; la comparaison des liquides se fait à froid, au colorimètre Duboscq, après dilution connue avec de l'alcool et de l'eau distillée.

D'après l'auteur, la transformation de l'œnotanin en matière colorante se fait sans variation sensible de poids, ce qui permet, du rapport « œnotanin plus matières colorantes préexistantes sur matières colorantes préexistantes » de déduire la richesse du vin en matière colorante.

D'après nos essais, les matières colorantes du vin se répartissent entre l'œnotanin et les polyphénols non tanins, de telle sorte que si la méthode Laborde permet de déterminer la richesse du vin en matières colorantes, il ne faut pas tenir compte du résultat correspondant en œnotanin si ce n'est en le considérant comme étant le poids des matières tannoïdes non colorantes.

La méthode LABORDE permet-elle bien de déterminer le poids de matières colorantes du vin ?

Ce n'est pas prouvé. Il faudrait pour cela :

- 1^o Que la transformation des matières tannoïdes en matières colorantes se fasse bien sans variation sensible de poids ;
- 2^o Que toutes les matières tannoïdes soient transformées en matières colorantes ;
- 3^o Que l'intensité colorante obtenue le soit toujours avec le même poids de matières tannoïdes.

De toutes façons, ce dosage ne peut être réalisé ainsi avec précision car la teinte prise par les vins après chauffage, même lorsque les précautions indiquées par l'auteur ont été prises, est très différente de celle du vin non chauffé.

LABORDE propose aussi une méthode plus rapide, mais dit-il, plus approximative ; elle consiste à comparer le vin acidifié par

l'acide chlorhydrique, avant et après chauffage à 120°, à une liqueur type d'un gramme de Rouge Bordeaux par litre d'alcool à 50 degrés environ, acidifiée par de l'acide chlorhydrique.

D'après l'auteur, cette liqueur a même intensité colorante qu'une solution préparée de la même façon avec un gramme de matière colorante des vins. Cette méthode permettrait par suite de déterminer facilement la teneur du vin en matière colorante et en matières tannoïdes non colorantes si elle ne tombait sous le coup des mêmes critiques formulées pour la précédente.

Méthode F. JEAN (82).

Cette méthode consiste à fixer les matières colorantes du vin par le sulfure d'arsenic précipité, cette opération se faisant en milieu ammoniacal de manière à laisser en solution les matières tannoïdes non colorantes.

L'auteur redissout ensuite les matières colorantes dans de l'alcool, évapore le solvant et pèse le résidu après dessiccation à 105°.

C'est MOUNET qui, le premier, avait eu l'idée d'employer le sulfure d'arsenic pour séparer du vin ses matières colorantes, mais, d'après F. JEAN, la fixation de ces substances était incomplète avec le mode opératoire de MOUNET.

Indépendamment des oxydations qui se produisent inévitablement dans les conditions indiquées par F. JEAN, il n'est pas certain que le résidu obtenu contienne bien toutes les matières colorantes du vin et pas d'autres matières tannoïdes. Nous avons constaté qu'il était ainsi pratiquement difficile d'arriver à séparer la totalité des matières colorantes d'un échantillon de vin.

Proposition de PEYNAUD (107).

Cet auteur signale qu'il est possible de séparer les matières colorantes des vins rouges des matières tannoïdes incolores en utilisant l'éther sulfurique qui n'entraîne que ces dernières.

Les entraîne-t-il en totalité?

Il conseille d'utiliser l'appareil d'extraction de HAGEN qui ne permet pas l'entraînement mécanique du colorant.

Jusqu'à ce jour, on peut dire en définitive qu'il n'existe pas avec certitude de méthode d'analyse satisfaisante des matières colorantes des vins. Celle de MAURIE (87) à l'éther sulfurique, qui met en pratique l'idée de REYNAUD, est cependant encore, à ce point de vue, à contrôler.

III

RICHESSSE DES VINS EN MATIÈRES TANNOÏDES

ROLE DE CES SUBSTANCES

Nous avons publié (1942) (93) les résultats des analyses que nous avons été amené à faire en utilisant le mode opératoire adopté à la suite de notre précédente étude ; nous n'avons pas négligé de signaler les observations faites par nos devanciers quoique, à notre avis, les nombres qu'ils ont indiqués pour la teneur des vins en œnotanin soient trop élevés.

Nous croyons inutile de reproduire ici ce travail, mais étant donné qu'il complète, du point de vue de l'application pratique, l'étude précédente, il nous semble intéressant d'en indiquer les grandes lignes et d'en souligner les principaux points.

La teneur des vins en matières tannoïdes et leur couleur dépendent tout d'abord de la composition de la vendange qui sert de matière première à leur élaboration.

Etant donné, cependant, que toutes les matières tannoïdes de la vendange ne se retrouvent pas dans le vin, ces substances sont aussi variables avec le mode de vinification et l'âge du vin.

Nous avons par suite été amené à envisager successivement :

- 1^o La composition de la vendange.
- 2^o Le mode de vinification.
- 3^o La conservation des vins.

1^o La composition de la vendange.

Nous avons considéré l'influence du cépage, de la maturité, des altérations d'origine cryptogamique ou dues à des insectes ampélophages.

2° Le mode de vinification.

Le cuvage : L'étude de la dissolution des matières tannoïdes au cours du cuvage nous a permis de mettre en évidence un rapport qui permet de différencier les vins de café des vins rouges, c'est le rapport $\frac{T}{P} = \frac{\text{œnotanin}}{\text{polyphénols non tanins.}}$

L'établissement de ce rapport a son importance pratique, car sans lui, les vins « de café » pourraient être confondus avec des vins rouges et suspects par suite souvent de vinage, manipulation frauduleuse. Un vin rouge bien constitué a en effet un rapport Alcool/Extrait < 4,5 ; si ce rapport est plus élevé, le vin n'est plus loyal et marchand ; comme les vins blancs et rosés, les vins de café qui proviennent de vendanges dont les échanges entre le constituant liquide et les parties solides ont été limitées, ont souvent et sans aucune fraude, un rapport Alcool/Extrait supérieur à 4,6.

Il faut pouvoir prouver que ce sont bien des vins de café et non des vins rouges ; c'est ce que permet la détermination du rapport T/P qui diffère suivant les catégories de vins auxquels on a affaire.

Cette différence dans la valeur du rapport T/P suivant les vins s'explique de la façon suivante :

1° Le jus de raisin ne contient normalement que des traces d'œnotanin, mais sa teneur en polyphénols non tanins est loin d'être négligeable ; le rapport T/P des vins blancs et rosés non conservés dans des fûts en bois est nul ou très faible.

2° Au cours du cuvage, se dissolvent dans le liquide ces 2 catégories de matières tannoïdes, mais alors que les polyphénols non tanins se dissolvent assez rapidement dès le début, en milieu acide mais encore sans alcool, c'est surtout lorsqu'il s'est formé de l'alcool que le vin s'enrichit en œnotanin.

3° La préparation des vins de café comprend une macération à froid, c'est-à-dire sans fermentation de la vendange ; le moût est ensuite séparé des matières solides et mis à fermenter. Ces vins contiennent relativement peu d'œnotanin, d'où leur finesse particulièrement appréciée mais des quantités assez importantes de polyphénols non tanins, matières colorantes en particulier qui, à première vue, pourraient les faire confondre avec un vin rouge.

Leur rapport T/P est faible, inférieur à 0,9 et même le plus souvent à 0,6.

4° La préparation des vins rouges comprend un cuvage de plus ou moins longue durée au cours duquel le liquide fermente et s'enrichit en tanin et en polyphénols non tanins. Leur rapport T/P est supérieur à 1 ; il est encore plus élevé (2 à 3,5 et plus) dans les vins de presse.

La macération de la vendange à chaud, avant fermentation, augmente la richesse du vin en matières tannoïdes ; ce sont surtout les polyphénols non tanins et la couleur du vin qui augmentent.

Que la vendange ait été sulfitée ou non, une aération modérée effectuée quotidiennement au cours du cuvage n'a aucune influence appréciable sur la teneur des vins en œnotanin et polyphénols non tanins ; le lessivage, par contre, favorise la dissolution de ces corps, aussi peut-il être préférable, pour faire des vins plus fins, d'éviter un lessivage exagéré à partir du moment où le liquide est riche en alcool, pour ne pas trop accroître sa teneur en œnotanin susceptible de le rendre trop astringent.

Influence des différents constituants de la vendange.

Il est intéressant de se rendre compte de l'influence sur la composition des vins des différents constituants de la vendange et non pas seulement de la résultante de leur action. Il ne suffit pas, pour cela, de connaître leur proportion relative dans la vendange et leur composition qui permettent de calculer la quantité de matières tannoïdes qu'ils apportent à la cuve ; en effet, toutes les matières tannoïdes qu'ils apportent ne sont pas dissoutes pendant le cuvage.

Les pépins ont peu d'influence sur la composition du vin, sauf en ce qui concerne les matières tannoïdes qui se dissolvent en partie dans celui-ci ; les rafles en ont davantage, diminuant très nettement le degré alcoolique et l'acidité, augmentant l'extrait sec, les cendres et surtout le tanin ; les pellicules ont une influence presque aussi grande sur le degré alcoolique qu'elles diminuent et sur l'extrait sec qu'elles augmentent ; elles ont une action particulièrement importante sur la couleur, grâce aux matières colorantes qu'elles contiennent.

Nous avons calculé, à la suite d'un essai de vinification d'une vendange d'Aramon faisant intervenir, séparément et différemment asso-

ciés, les constituants solides, les quantités de matières tannoides qui se sont dissoutes dans le vin au cours du cuvage et nous avons discuté plus particulièrement la question de l'égrappage, pratique encore peu répandue dont l'utilité et les inconvénients possibles ne sont pas encore parfaitement établis. Nous n'avons pas omis la pratique du pressurage.

Influence des produits œnologiques.

Après avoir étudié l'influence de l'anhydride sulfureux qui augmente très peu la dissolution des matières tannoïdes aux doses auxquelles il est normalement employé en vinification mais qui agit indirectement d'une façon favorable, entre autres actions, sur la couleur du vin, nous avons étudié l'intérêt de l'addition à la vendange de tanin de la noix de galle, son influence sur la composition du vin. Nous croyons avoir montré, en même temps, qu'il n'était pas hydrolysé au cours du cuvage.

3° La conservation des vins.

Les vins perdent une partie de leurs matières tannoides au cours de leur conservation ; ils vieillissent. Ce phénomène dû à diverses causes, est normal dans une certaine mesure, mais il peut être accentué dans certains cas, soit naturellement, par suite d'une mauvaise constitution du vin (casses) ou du développement de ferments de maladie, soit artificiellement sous l'action de l'homme par l'opération du collage.

Nous avons rappelé les explications qui ont été données sur ces modifications des matières tannoïdes des vins ; nous avons plus particulièrement étudié et discuté l'opération du collage. Ce sont les matières que nous dosons sous le nom d'œnotanin qui provoquent la floculation de la gélatine que l'on ajoute au vin en vue d'en provoquer la clarification ; lorsque le vin n'en contient pas assez, ce qui peut arriver même s'il est assez coloré, il faut lui ajouter du tanin de la noix de galle. Les polyphénols non tanins qui ne suffisent pas pour provoquer la floculation de la gélatine sont cependant partiellement entraînés par celle-ci par adsorption. Nous avons mis en évidence l'importance de l'état de dispersion des micelles de gélatine qu'il faut éviter d'exagérer en élevant trop la température au cours de la préparation de la colle.

Nous avons tâché de préciser l'influence du gallotanin sur les levures et les ferments anaérobies du vin, montrant qu'elle variait avec les conditions du milieu. Le tanin, pratiquement, n'exerce pas d'influence défavorable à la levure. Lorsque les ferments de tourne se développent, grâce à une acidité réelle assez faible, et à fortiori sous l'influence d'une température élevée, une addition de gallotanin est susceptible, au contraire, de favoriser la fermentation alcoolique en gênant les bactéries, bien plus sensibles à son action. L'influence antiseptique des matières tannoïdes du vin est très faible, loin d'être comparable à celle qu'exerce le gallotanin.

Pour avoir de plus amples détails, le lecteur est prié de se reporter au Bulletin de l'Office international du vin de Novembre-Décembre 1942.

IV

RESUMÉ

Après avoir rappelé les principaux travaux qui ont été faits sur les tanins en vue de déterminer leur composition et choisi une classification de ces substances, nous avons étudié les propriétés qualitatives des matières tannoïdes du vin, ce qui nous a permis d'introduire celles-ci dans cette classification.

Les travaux antérieurs n'ont pas considéré dans le vin séparément le ou les tanins d'une part, les polyphénols non tanins d'autre part mais, sans avoir d'ailleurs abouti à les doser avec précision, les tanins non colorants et les matières colorantes.

Il nous a paru intéressant de rechercher si ce liquide contenait, à côté des substances que l'on réunit sous le nom d'« œnotanin », d'autres polyphénols, colorants ou non, et de préciser la nature de l'œnotanin lui-même.

Nous avons montré que le vin contient deux catégories de matières tannoïdes :

- 1^o Des *polyphénols non tanins* qui ne provoquent pas la floculation de la gélatine dans ses sols mais sont partiellement adsorbés par les micelles de ce colloïde ;
- 2^o Un ou plusieurs tanins que l'on groupe d'habitude sous le nom d'« *œnotanin* » ; ils provoquent la floculation de la gélatine dans ses sols.

L'œnotanin présente les propriétés des tanins catéchiques ; cependant, nous avons constaté que, par hydrolyse, il donne, entre autres substances à côté du glucose et de l'acide protocatéchique, de l'acide gallique. L'œnotanin paraît donc être un hétéroside ou un mélange d'hétérosides à base d'acide protocatéchique et d'acide gallique. Nous n'avons pas trouvé, dans le vin, de tanin pyrogallique.

Nous avons fait, d'autre part, une étude des méthodes de dosage des matières tannoïdes dans les vins ; les anciennes méthodes, ou bien dosent en bloc la totalité des matières tannoïdes du vin, ou bien essaient simplement de séparer l'œnotanin du vin et de ses matières colorantes sans envisager sa séparation complète de l'ensemble des polyphénols non tanins. Nous avons essayé de mettre au point une méthode comblant cette lacune.

A la suite de notre étude, nous croyons pouvoir proposer une nouvelle méthode d'analyse de la pureté d'un tanin et des polyphénols non tanins qu'il contient, ainsi que des méthodes nouvelles de dosage :

- 1^o du gallotanin par l'acétate de cuivre ;
- 2^o de l'œnotanin dans le vin ;
- 3^o des matières tannoïdes totales et des polyphénols non tanins dans le vin.

Nous avons signalé la formation possible de tanin à partir de polyphénols non tanins du vin.

Nous avons précisé la manière dont il nous paraît intéressant d'étudier l'intensité colorante et la nuance des vins.

Nous avons enfin résumé les études que nous avons été amené à faire sur la teneur des vins en matières tannoïdes et sur le rôle de ces substances, en utilisant les méthodes précédemment mises au point.

V

BIBLIOGRAPHIE

COMPOSITION DU GALLOTANIN.

Les nombres entre parenthèses qui suivent ceux qui indiquent la date renvoient à la liste bibliographique établie dans l'ordre alphabétique.

SCHIFF (1871) (120)
SCHEIBLER (1866) (119)
VON TIEGHEM (1867) (136)
FREDA (1879) (44)
VOURNASOS (1903) (139)
ILJIN (1909-1918) (62-64)
POTTEVIN (1901) (109)
BIGINELLI (1910) (8)
FISCHER et FREUDENBERG (1908-1914)
(34 à 37)

Synthèses de FISCHER et de ses colla-
borateurs (1908-1919) (34-41)
FREUDENBERG (1921-1923) (42-43)
WIERENSTEIN (1905-1923) (94-105)
SISLEY (1909-1922) (123-126)
ILJIN (1909-1918) (62-64)
KARRER, SALOMON et PEYER (1923) (68)
KARRER, WIDMER et STAUB (1922) (69)
TUCAKOV (1934) (135)
ROCHLEDER et KAWALIER (1935) (116)

LES MATIÈRES COLORANTES DU VIN.

BATILLAT (1846) (2)
MULDER (1856) d'après VENTRE
(137)
GLENARD (1858) (57)
FAURE (1860) (29)
PASTEUR (1868) (106)
DUCLAUX (1874) (23)

GAUTIER (1877-1892) (48-50)
LABORDE (1908-1910) (75-77)
COMBES R. (1913-1918) (16-18)
WILLSTAETTER et ZOLLINGER (1915-
1917) (142-144)
FELLENBERG (d'après 141)
RIBEREAU-GAYON (110)

DOSAGE DES TANINS.

LOWENTHAL (1860) (81)
GIRARD Aimé (1882) (54-55)
ROOS, CUSSON et GIRAUD (1890)
(112)
SCHROEDER et PAESSLER (1890) (129)

GAUTIER (1891) (48)
VOGEL (1891) (140)
FLEURY (1892) (46)
SISLEY (1893-94) (124-125)
SNYDER HARRY (1894) (127)

DOSAGE DES TANINS (suite).

- MANCEAU (1895-1897) (84-85)
KRUG H. (1896) (73)
VIGNON (1898) (138)
THOMSON (1902) (132)
RUOOS (1902) (115)
DAMOISEAU ARPIN (1903) (21)
VOURNASOS (1903) (139)
STIASNY (1905) (130)
WISLICENUS (1906) (146)
BOUDET (1906) (10)
KRAMSKY (1907) (74)
METZGES (1908) (88)
KOBNER (1908) (71)
DUTOIT et DUBOUX (1908) (26)
FALCIOLA P. et CORRIDI M. (1910)
(28)
JACOMET (1911) (65)
MALVEZIN (1911) (83)
GAYON et LABORDE (1912) (51)
THUAN (1914) (133)
LING et NANJI (1921) (80)
CLARENS (1921) (13)
FRESENIUS et GRUNHUT (1921) (45)
WILSON et KERN (1922) (145)
SCHULTZ (1922) (121)
HAVELKA (1922) (10)
KLING (1923) (70)
MITCHELL (1923) (89)
GLASSTONE (1925) (58)
DURAND Michel (1928) (25)
GENIX (1928) (53)
KRISHNAS et RAMON (1928) (72)
LINDE et TEUFER (1929) (79)
BONIFAZI et CAPT (1931) (9)
WILSON et KERN (1931) (61)
BONTE et GUALDI (1931) (108)
BAENS L. et WEST A. P. (1932) (6)
ASTRUC et CASTEL (1933) (1)
TUCAKOV (1934) (135)
BALAVOINE P. (1934) (7)
DABBINIAN M. B. et KANKANIAN A.
G. (1934) (20)
TRETZMULLER (1935) (134)
FAURE et PALLU (1936) (31)
COLLIER (1935) (15)
NÈGRE (1939) (90-91-93)
JAULMES (1942) (66)
RIBEREAU-GAYON et MAURIE (1942)
(111)
MAURIE (1942) (87)
-

BIBLIOGRAPHIE

(Ordre alphabétique)

1. ASTRUC et CASTEL : Le dosage pratique du tanin dans les vins.
Ann. de Falsif. fr. 1932 p. 477 et Ann. de Chimie analytique,
15 mai 1933 ; p. 196.
2. BATILLAT : Traité sur les vins de France (1846).
3. BEILSTEIN : Handbuch der Organischen Chemie (1890).
4. BLAREZ : Vins et spiritueux (1908).
5. BOUTARIC, FERRE et Mme ROY : Recherches spectrophotométriques
sur la couleur des vins. Ann. Falsif. Fr. 1937-30, p. 196.
6. BAENS L. et WEST A. P. : Graphique relatif à la méthode au perman-
ganate et à la méthode à la poudre de peau pour le dosage du tanin
dans les écorces d'arbre.
Philippine J. Soc. 1932, t. 47, N° 4, p. 467 à 477 Av.
D'après Chimie et Industrie, Janv. 33, p. 166.
7. BALAVOINE P. : Appréciation de la teneur en tanin du vin (tannate de
fer et colorimétrie) ; Mitt. Lebensmitt. Hyg. 1934, t. 25, n° 4 et 5,
p. 222-223. D'après Chimie et Industrie 1935, t. I, p. 457.
8. BIGINELLI P. : Composition du tanin.
D. Ch. G. t. 43 ; p. 268-289 ; 1910.
D. Ch. G. t. 43 ; p. 1541-1543 ; 1910
9. BONIFAZI et CAPT : Dosage du tanin dans le thé, Mitt. Lebensmittel-
unters. Hyg. 1931, t. 22, n° 1-2, p. 39-42.
D'après Chimie et Industrie, 1931, II, p. 685, 473 D.
10. BOUDET : Dosage du tanin par l'iode, Bull. Soc. Chim. 1906, I, p. 760.
11. BOURREY et MARQUET : Traité d'analyse chimique (1908) Edit. Doin-
Paris.
12. BOUTARIC, FERRE et Mme ROY : Recherches spectrophotométriques
sur la couleur des vins. Ann. Falsif. Fr. 1937, 30 p., 196.
13. CLARENS : Dosage fractionné du tanin dans les vins par étude de la
vitesse d'oxydation en milieu alcalin. Bull. Soc. Chim. 1921, (4),
t. 29, p. 837.
14. COLLET : Thèse Diplôme supérieur de pharmacien, Montpellier, 1939.
15. COLLIER : Sur le dosage des tanins du vin. Ann. falsif. fr. Avril 1935,
p. 208.
16. COMBES : Sur les pigments anthocyaniques. C. R. Ac. Sc. 1915, t. II, p.
1002 et 1454.

17. COMBES : C. R. Ac. Sc. 1914, t. I, p. 272.
18. COMBES : Recherches biochimiques sur les glucosides. Revue Générale de Botanique, t. 30, 1918.
19. COX, KING et BERG : Journ. of biological Chemistry, 1923, t. 56, p. 545.
20. DABBINIAN M. B. et KANKANIAN A. G. : Précipitation quantitative de cuivre au moyen d'acide gallotanique. Z. Anal. Chem. 1934 ; t. 99, n° 1, 2, p. 29-32.
D'après Ann. Chim. Analyt., 15 juin 1935, p. 188.
21. DAMOISEAU Arpin : Méthode de dosage appliquée à l'analyse des sumacs. Bull. synd. général des cuirs et peaux de France, 1903, p. 699.
22. DENIGES : Méthode cyanoargentimétrique de dosage du mercure. Précis de Chimie analytique de DENIGES, CHELLE et LABAT, tome I, p. 834.
23. DUCLAUX : Sur la matière colorante du vin. Ann. de Chimie, 1874, p. 108.
24. DUCLAUX : Ann. de Chimie et Phys. 5e série, t. III, p. 108.
25. DURAND E. MICHEL : Méthode de dosage Carpené-Sisley modifiée (critiquée par TUCAKOV dans sa thèse) ; composition, classification, origine, rôle physiologique des tanins ; adsorption par les filtres. Revue Génér. de Botanique 1928, p. 705.
26. DUTOIT et DUBOUX : Analyse physico-chimique des vins. C. R. Ac. Sc. t. 147, p. 134.
Journ. Suisse de Chim. et Pharm. 1908, p. 690.
27. ETTI : LIEBIG s Annalen der Chemie und Pharm., 186-332.
28. FALCIOLA P. et CORRIDI M. : Dosage des liqueurs tannantes au moye . du réfractomètre à immersion de Zeiss, avant et après traitemenn à la poudre de peau. — Gazz. Che. ital. t. 40 (2), p. 229-236 ; II,t 1910.
D'après Bull. Soc. Chim. 1911 (4), t. 10, p. 147.
29. FAURÉ : Analyse chimique comparée des vins du département de la Gironde.
30. FAURE et PALLU : Mesure de la coloration des liquides. Application aux vins. Ann. Falsif. fr. 1935, p. 5.
31. FAURE et PALLU : Dosage du tanin dans le vin par les sels de fer et le photodensimètre F. N. P. Ann. Falsif. fr. Juillet-Août 1936, p. 393.
32. FEIST et HANN : Arch. d. Pharm., t. 251, p. 468-526, 1913.
33. FISCHER : Bull. Soc. Chim. (4), t. 12, p. 1280, 1912.
34. FISCHER et FREUDENBERG : D. Ch. G., t. 41, p. 2875-2891, 1908.
35. FISCHER et FREUDENBERG : D. Ch. G., t. 45, p. 915-935, 1912.
D'après Bull. Soc. Chim., t. 12, p. 1280, 1912.
36. FISCHER et FREUDENBERG : D. Ch. G., t. 46, p. 1116-1138, 4, 1913.
D'après Bull. Soc. Chim., 1913 (4), t. 14, p. 838.

37. FISCHER et FREUDENBERG : D. Ch. G., t. 47, p. 2485, 1914.
38. FISCHER et BERGMANN : Ber. Chem., 6e, 1918, 51, 1772.
39. FISCHER et BERGMANN : D. Ch. G., t. 51, p. 1760-1804, 11, 1918.
40. FISCHER et BERGMANN : D. Ch. G., t. 52, p. 829-854, 4, 1919.
41. FOSTER et SCHMIDT : Journ. of. biological Chemisky, 1923, t. 56, p. 545.
42. FREUDENBERG K., BOEHME et BECKENDORF : Sur des catéchines isomères.
D. Ch. G. t. 54, p. 1204-1213, 6, 1921.
D'après Bull. Soc. Chim. (4), 1921, t. 30, p. 1528.
43. FREUDENBERG : Abderhalden, 1923, 1, 442.
44. FRÉDA : Composition du tanin. Gazz. Chim. ital., t. VIII, p. 14, 1879.
45. FRESSENIUS et GRUNHUT : Dosage du tanin et de la matière colorante des vins (Mn O⁴ K, carmin d'indigo, noir animal). Z. anal. Chem. t. 60, p. 406; 1921.
D'après Bull. Soc. Chim. 1922, t. 32, p. 399.
46. FLEURY : Dosage du tanin du vin et des pétales de roses rouges par la poudre de blanc d'œuf. Journ. Pharm. Chim. (5), t. 25, p. 499.
D'après Bull. Soc. Chim., 1892, 1, p. 687.
47. GIRARD et LINDET : Recherche sur la composition des raisins. Bull. du Ministère, 1895. — D'après J. VENTRE, Traité de Vinification, t. I.
48. GAUTIER : Sophistication et analyse des vins. 1891, Edit. Baillière.
- 48b. GAUTIER : Sur les matières colorantes des vins. C. R. Ac. Sc. t. LXXXVI, p. 1507.
49. GAUTIER : Sur les catéchines. C. R. Ac. Sc. t. 85; 342 et 752; 1877
(D'après Dict. Wurtz, 1er supplément, p. 1093.
50. GAUTIER : Sur les origines des matières colorantes de la vigne. C. R. Ac. Sc., t. CXIV, p. 623; 1892.
51. GAYON et LABORDE : Vins (1912). Edit. Béranger.
52. GEAKE et NIERENSTEIN : Sur la constitution du tanin. D. Ch. G. t. 47, p. 891, 898; 3; 1914. D'après Bull. Soc. Chim. (4), t. 16; p. 656, 1914.
53. GENIX : Dosage par ultra-filtration. Cuir techn., 1928, t. 21, n° 1, p. 15-19, 1er janv.
54. GIRARD Aimé : Méthode de dosage du tanin. C. R. Ac. Sc. t. xcv, p. 185, 1882.
55. GIRARD Aimé : Dosage du tanin. Indications complémentaires. C. R. Ac. Sc. t. CXX, p. 338.
56. GRIFFITH : Journ. Soc. Chem. Ind. (1901), p. 426.
57. GLENARD : Recherches sur la matière colorante du vin.
58. GLASSTONE : Influence du pH sur les résultats de dosage par la méthode de Mitchell. The Analyst, t. 50, p. 40-53; 1925.
D'après Bull. Soc. Ch., 1925, t. 38, p. 1094.

59. HAURIE M. : De l'origine et des propriétés des matières colorantes des raisins. Bull. de l'Institut Oenologique d'Algérie, Mai-Juin 1932, p. 113 et 145.
60. HAVELKA : Dosage du tanin à l'aide de la méthode Bertrand de dosage des sucres. Chem. Listy, t. 16, p. 27-29, 1922.
D'après Bull. Soc. Chim., 1922, (4), t. 32, p. 1356.
61. HOUGH et DEU : Méthode Wilson et Kern. — Nouveau mode opératoire. Chimie et Industrie, N° spécial 1931, Mars, p. 702.
62. ILJIN L. F. : Pouvoir rotatoire du tanin. D. Ch. G., t. 42, p. 1731-1735, 1909.
63. ILJIN L. F. : Composition du tanin. D. Ch. G., t. 47, p. 985-993 ; 3, 1914. — D'après Bull. Soc. Chim., 1914, (4), t. 16, p. 657.
64. ILJIN L. F. : Fractionnement du tanin. Journ. Soc. phys. et chim. R. T. 48, p. 195, 2, 1916.
D'après Bull. Soc. chim., 1918, (4), t. 24, p. 19.
65. JACOMET : Matières tannantes, Cuirs, 1911, Edit. Béranger.
66. JAULMES P. : Analyses des vins (1942). Edit. Dubois et Poulain, Montpellier.
67. KARRER et SALOMON : Composition des tanins. Helv. Chim. Acta. t. 5, p. 108-123, 2, 1922.
68. KARRER, SALOMON et PEYER : Composition du tanin chinois. Helv. chim. Acta, t. 6, p. 3-36 ; 2, 1923.
69. KARRER, WIDMER et STAUB : Constitution du tanin turc. Ann. chem. t. 433, p. 288-305, 9, 1922.
D'après Bull. Soc. chim., 1924, t. 36, p. 348.
70. KLING A. : Méthodes actuelles d'expertises au laboratoire municipal de Paris (1923). Edit. Dunod.
71. KOBNER : Recherche colorimétrique du tanin dans le vin. Chem. Ztg. 1908, 77. — D'après Ann. Falsif. fr., 1909, p. 89.
72. KRISHNA S. et RAN N. : Dosage du tanin par le $\text{Cl}^3 \text{Ti}$. D. Ch. G., t. 61, p. 771-781, 4, 1928.
D'après Bull. Soc. chim., 1928, t. 44, p. 1044.
73. KRUG H. : Dosage du tanin par les oxydes métalliques (Mg. Zn. Pb). Ann. Chem. Soc. t. 17, p. 811.
D'après Bull. Soc. Chim. 1896, II, p. 320.
74. KRAMSKY : Dosage du tanin dans le vin par le réactif zinco-ammoniacal. Z. anal., Ch., t. 44, p. 756-765, 1905.
D'après Bull. Soc. Chim., 1907, II, p. 552.
75. LABORDE : Sur l'origine de la matière colorante des raisins rouges et autres organes végétaux.
C. R. Ac. Sc., Juin 1908.
76. LABORDE : Sur le mécanisme physiologique de la coloration des raisins rouges et de la coloration automnale des feuilles. C. R. Ac. Sc. Nov. 1908.

77. LABORDE : Etude sur les matières tannoïdes du vin : matière colorante et œnotanin. Revue de viticulture 1908-1909-1910 et Ann. des Falsif. fr. 1910.
78. LEVALLOIS : Les tanins œnologiques. Ann. Falsif. fr. 1926, p. 15.
79. LINDE O. et TEUFER H. : Recherche du tanin dans les drogues. Pharm. Z entr. — 1928, 70, 21-26, 53-60.
Br. ch. Abst., t. 48; 1929, p. 264.
D'après Ann. Falsif. fr. 1930, p. 47.
80. LING et NANJI : Méthode polarimétrique rapide de dosage du tanin dans le houblon. Précipitation par le sulfate de cinchonine. Inst. Brewing, 1921, t. 27, n° 6, p. 310-313, Juin.
D'après Chimie et Industrie 1922, 1, p. 141; 93 D.
81. LOWENTHAL : Journ. Prakt. Chem. 1860, t. 3, p. 150.
82. MAGNIER DE LA SOURCE : Analyse des vins. Edit. Gauthier-Villars.
83. MALVEZIN Ph. : Méthode de dosage du tanin dans le vin. Ann. Chim. Anal. 1911, 221.
D'après Falsif. fr. 1911; 408.
Rectification dans Bull. Soc. chim. 1911, t. 10, p. 620.
84. MANCEAU : Sur le tanin de la galle d'Alep et de la galle de Chine. Thèse Paris, 1897.
85. MANCEAU : Sur le dosage du tanin dans les vins. Bull. Soc. chim., 1895, t. 1, p. 1098.
86. MANNING R. J. et NIERENSTEIN M. : D. Ch. G., t. 45, p. 1546, 1551; 6, 1912. D'après Bull. Soc. Chim. 1912 (4), t. 12, p. 1352.
87. MAURIÉ : Les composés phénoliques du vin. Bull. Off. Int. Vin Sept.-Oct. 1942, Voir aussi : RIBEREAU-GAYON.
88. METZGES : Dosage électrolytique du tanin. Chem. Zeit., t. 32, p. 345, 1908. D'après Bull. Soc. Chim. 1909, 11, p. 219.
89. MITCHELL H. : Dosage colorimétrique du pyrogallol, du gallotanin et de l'acide gallique. (Méthode inapplicable aux tanins catéchiques d'après Pria). The Analyst, t. 48, p. 2-15, 1, 1923.
D'après Bull. Soc. Chim. 1923, t. 34, p. 1145.
90. NÈGRE E. : Contribution œnologique à l'étude des matières tannoïdes. C. R. Ac. Agri., 31 mai 1939.
91. NÈGRE E. : Dosage de l'œnotanin. Ann. Falsif. fr., avril-mai 1939.
92. NÈGRE E. : Comment distinguer les vins rosés et les vins de café des vins rouges? Progrès Agri. et Viti., n° 21 et 22, mai, juin 1941.
93. NÈGRE E. : Les matières tannoïdes et la composition des vins. Bull. Off. Int. Vin. Nov.-Déc., 1942.
94. NIERENSTEIN M. : Constitution des tanins. D. Ch. G., t. 38, p. 3641, 3642, 11, 1105.
95. NIERENSTEIN M. : Chem. Zeit., t. 31, p. 880, 1907.

96. NIERENSTEIN M. : D. Ch. G., t. 31, p. 77-80, 1908.
97. NIERENSTEIN M. : D. Ch. G., t. 42, p. 1122-1126, 1909.
98. NIERENSTEIN M. : D. Ch. G., t. 43, p. 628-634, 1910. D'après Bull. Soc. Chim., 1911, t. 1, p. 23.
99. NIERENSTEIN M. : D. Ch. G. t. 43, p. 1688-1690, 1910.
100. NIERENSTEIN M. : Ber. Chem. Ges., 1910, 43, 628.
101. NIERENSTEIN M. : D. Ch. G. t. 44., p. 1267-1270, 1911, D'après Bull. Soc. Chim. 1911, (4), t. 10, p. 400.
102. NIERENSTEIN M. : Ann. Chem. t. 388, p. 223-258, 4, 1912. — D'après Bull. Soc. Chim. (4), t. 12, 1912, p. 1221.
103. NIERENSTEIN M. : J. Soc. Chem. Industr., 1922, t. 41, n° 3, p. 29 T, 30 T; 15 févr. — D'après Chimie et Industrie, 1922, t. II, p. 1091, 535 D.
104. NIERENSTEIN M. : D. Ch. G., t. 56, p. 1876, 9, 1923.
105. NIERENSTEIN, SPIERS et GEAKE : Formation d'acide ellagique à partir du gallotanin. Chem. Soc. t. 119, p. 275-286, 3, 1921.
D'après Bull. Soc. Ch., 1921, (4), 30, p. 796.
106. PASTEUR : Etudes sur le vin (1866).
107. PEYNAUD E. : Etudes sur les phénomènes d'estérification. Revue de viticulture, 29 avril 1937, p. 300.
108. BONTE et GUALDI : Précipitation du tanin des vins par la formaldéhyde. Boll. uff. Staz. Sper. Ind. Pelli, Mat. Concianti 1931, t. 9, n° 11, p. 391-407. Nov. D'après Chimie et Industrie 1932, 1, p. 1432.
109. POTTEVIN : C. R. Ac. Sc., 1901, 1, p. 704.
110. RIBEREAU- GAYON J. : Contribution à l'étude des oxydations et réductions dans les vins. Thèse Bordeaux, 1931.
111. RIBEREAU-GAYON et MAURIÉ A. : Les composés phénoliques du vin (Matières colorantes et tannoïdes). Bull. Off. Int. Vin. Mars-Avril 1942.
112. ROOS, CUSSON et GIRAUD : Dosage des tanins des vins par l'acéto-tartrate de plomb. Journ. Pharm. de Chimie, Janv. 1890. Analyse des vins, par Magnier de la Source.
113. ROOS : Mesure de la couleur des vins rouges. Ann. Falsif. fr. 1930, p. 207.
114. ROSENHEIM O. : D. Ch. G., t. 42, p. 2452. 2453, 1909.
115. RUOSS : Dosage du tanin par les sels ferriques. Zeit Anal. chim. t. 41, p. 717-735, 1902. D'après Bull. Soc. Chim., 1904, II, p. 731.
116. ROCHLEDER et KAWALIER : Sur la composition du tanin. Wiener Akademie Sitzungs-Berichte, t. XVIII.
D'après Sisley : Etat actuel de nos connaissances.
117. RUSSEL A. : Chem. Reviews ; 1935, t. 17, n° 2, p. 155-186, oct.

118. SEMICHON et FLANZY : Défécation au sulfate mercurique. Ann. Falsif. fr., 1926, p. 208.
119. SCHEIBLER : Pouvoir rotatoire du tanin. Zeit. f. Zucker ind. t. 16, p. 33, 1866.
120. SCHIFF Hugo : Sur la composition du tanin. D. Ch. G., t. 1; p. 231 et 907, 1871.
121. SCHULTZ G. W. : Critique de la méthode Wilson Kern d'analyse des tanins par absorption par la poudre de peau sèche. J. Anner. Lesther Chem. Assoc. 1922, t. 17, n° 7 p. 348-352, Juillet.
D'après chimie et Ind., 1923, 1, p. 775.
122. SIERRA F. : Dosage du cuivre, modification de la méthode de Haen et Low. Ann. Soc. Spánola Fis. Quim. 1933; 31, n° 299, p. 26-33 Janv.
D'après Ann. Chimie analyt. 1934, p. 72.
123. SISLEY P. : Etat actuel de nos connaissances sur la constitution du tanin. Bull. Soc. Chim. (4), 1922, 31, p. 273.
124. SISLEY P. : Préparation du tanin pur et dosage. Bull. Soc. Chim. t. 1, p. 755; 1893.
125. SISLEY P. : Méthode Carpené modifiée. Moniteur Sc. Quesneville 1894, p. 116.
126. SISLEY P. : Sur la constitution du tanin. Bull. Soc. Chim. t. 5, p. 727, 1909.
127. SNYDER HARRY : Sur la méthode de Lowenthal. Journ. Of. the American Chemical Society, t. xv, p. 560.
D'après Monit. Scientif., 1894, 1, p. 114.
128. STENHOUSE : Royal Society Proc., t. XI, p. 401.
129. SCHROEDER V. et J. PAESSLER : Examen de la méthode de Gantter de dosage du tanin. Dingler's Journ., t. 277, p. 361-377.
Répertoire, 1890, p. 290.
D'après Bull. Soc. Chim., 1891, II, 353.
130. STIASNY : Collegium 1905. D'après Jacomet. Matières tannantes, cuirs (1911), p. 3.
131. STRECKER : Sur la composition du tanin. Ann. der Chem. Pharm., t. 81, p. 248.
D'après Sisley. Etat actuel de nos connaissances.
- 131 b. THOMAS : Manuel de Biochimie, 1936, Edit. Masson.
132. THOMSON : Dosage du tanin (oxydation par l'eau oxygénée). C. R. Ac. Sc. 1902, II, p. 689.
133. THUAN : Critique de la méthode de Damoiseau. Le Cuir, 1914, p. 203.
134. TRETZMÜLLER : Dosage du tanin par le bleu alcalin au tanin R. B. Mitt. Techn. Versuchsamt, 1935, t. 24, p. 77-78. D'après Chimie et Industrie, oct. 1936, p. 807.

135. TUCKOV : Contribution à l'étude des tanins végétaux. Thèse Pharmacie, Nancy 1934.
 136. VAN TIEGHEM : Sur la composition du tanin. Ann. Sc. Nat. (5), Sie Bota, 1867, 8, 210.
 137. VENTRE Jules : Traité de Vinification pratique et rationnelle. — Coulet, Edit. Montpellier.
 138. VIGNON : Dosage du tanin. C. R. Ac. Sc., 1898, II, p. 369.
 139. VOURNASOS : Thèse Pharmacie, Paris 1903.
 140. VOGEL : Dosage des sucres et tanin dans les vins. Zeitschrift für angewandte Chemie. 1891, p. 50 et 79.
D'après Moniteur Sc. Quesn. 1891, p. 713.
 141. VON DER HEIDE et SCHMITTHENER : Der Wein, 1922, p. 75, d'après RIBEREAU-GAYON et MAURIE, Bull. Off. Int. Vin. Mars-Avril, 42, p. 61.
 142. WILLSTAETTER : Lieb, Ann. 1917, 412.230.
 143. WILLSTAETTER et ZOLLINGER : Sur la matière colorante des raisins et des airelles. Ann. der Chemie, 1915, 408.
 144. WILLSTAETTER et ZOLLINGER : Sur les colorants du raisin et de la myrtille. Ann. der Chemie, 1916, 412.
 145. WILSON J. et KERN E. : Méthode d'analyse des matières tannantes végétales. Journ. of. Ind. and Eng. Chem., t. 12, p. 465 et 1149 ; t. 13, p. 772 ; t. 14, p. 1128, 1129, 12, 1922. D'après Bull. Soc. Chim. 1923, t. 34, p. 1145.
 146. WISLICENUS : Dosage par l'alumine. Z. anal. Chem. t. 44, p. 96-106, 1905. D'après Bull. Soc. Chim., 1906, II, p. 142.
 147. WURTZ : Réaction colorée de l'acide gallique avec le CNK, Dictionnaire III, p. 452.
 148. XNOPP : Chemisch. Centralblatt, t. II, p. 370 et t. LXXVI, p. 247.
-
-

PRINCIPALES ABRÉVIATIONS

<i>Ann.</i>	Annales.
<i>Ann. Fals. fr.</i>	Annales des Falsifications et des fraudes.
<i>Ann. Chem.</i>	Annalen der Chemie.
<i>Ann. Chim. anal.</i>	Annales de Chimie analytique.
<i>Am. chem. Soc.</i>	The Journal of the American chemical Society.
<i>Ann. Ecole Nat. Agri. Montpe.</i>	Annales de l'Ecole Nationale d'Agriculture de Montpellier.
<i>Ann. del R. Stazione Enol. Sperim. di Asti</i>	Annales de la Station œnologique expérimentale d'Asti.
<i>Arch. d. Pharm.</i>	Archiven der Pharmacie.
<i>Bull.</i>	Bulletin.
<i>Bull. Soc. Chim.</i>	Bulletin de la Société Chimique de France.
<i>Bull. Soc Agri. Fr.</i>	Bulletin de la Société des Agriculteurs de France.
<i>Bull. Intern. Vin.</i>	Bulletin de l'Office International du Vin.
<i>Ber. Chem. Ge</i>	Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft.
<i>C. R. Ac. Sc.</i>	Comptes Rendus de l'Académie des Sciences.
<i>C. R. Ac. Agri.</i>	Comptes Rendus de l'Académie d'Agriculture.
<i>Chem. Soc.</i>	The Journ. of the american chemical Society.
<i>Chimie Industrie</i>	Chimie et Industrie.
<i>D. Ch. G.</i>	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
<i>Gazz. Chim. Ital.</i>	Gazzetta Chimica Italiana.
<i>Helv. Chim. Acta</i>	Helvetica chimica Acta.
<i>Journ. Pharm. Chim.</i>	Journal de Pharmacie et de Chimie.
<i>Journ. Prakt. Chem.</i>	Journal für praktische Chemie.
<i>Progrès Agri et Viti</i>	Progrès Agricole et Viticole Montpellier.
<i>Soc. Sc. Phys. et Nat. Bordeaux</i>	Société des Sciences Physiques et Naturelles de Bordeaux.
<i>Z. anal. Chem.</i>	Zeitschrift für analytische Chemie.

LES MATIÈRES TANNOIDES DU VIN

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
Introduction	9
I. ETUDE QUALITATIVE DES MATIÈRES TANNOIDES.....	11
Aperçu des travaux effectués sur les tanins des noix de galle	11
Classification des tanins	14
Les matières tannoïdes du vin	17
Les matières colorantes du vin	21
II. DOSAGE DES MATIÈRES TANNOIDES DANS LES VINS	25
Premier groupe de méthodes de dosage	26
Deuxième groupe de méthodes de dosage	26
Troisième groupe de méthodes de dosage	30
Essais de mise au point	34
<i>Expérience avec des solutions de gallotanin et d'acide gallique.</i>	37
Dosage du gallotanin en présence ou non d'acide gallique : méthode de dosage	43
Correspondance entre le gallotanin et le permanganate de potassium	44
<i>Expériences avec du vin.</i>	45
Dosage de l'œnotanin dans le vin. Mode opératoire.....	48
Séparation de l'œnotanin des polyphénols non tanins.....	50
Transformation des polyphénols non tanins en tanins'....	51
Dosage des matières tannoïdes totales dans le vin	51
Critique de notre méthode à la lumière de travaux récents	60
<i>Méthode Ribereau-Gayon et Maurié à l'acétate d'éthyle</i>	61
<i>Essais d'électrophorèse et d'électrodialyse</i>	69
<i>Méthode Maurié à l'éther sulfurique</i>	76
La matière colorante du vin et sa couleur . Dosage.....	79
<i>La couleur des vins</i>	79
L'intensité colorante et la nuance	79
Le pouvoir colorant	84
<i>La matière colorante des vins</i>	86
III. RICHESSE DES VINS EN MATIÈRES TANNOIDES — RÔLE DE CES SUBSTANCES	89
La composition de la vendange	89
Le mode de vinification	90
Le cuvage : le rapport « œnotanin sur polyphénols non tanins »	
Influence des différents constituants de la vendange.	
Influence des produits œnologiques.	
La conservation des vins	92
IV. RÉSUMÉ	95
V. BIBLIOGRAPHIE	97

Vu et permis d'imprimer :

Montpellier, le 15 Mai 1944.

Le Recteur d'Académie :

BOUSSAGOL.

Vu et approuvé :

Montpellier, le 15 Mai 1944.

Le Doyen
de la Faculté de Sciences :

P. MATHIAS.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS

données par la Faculté :

DÉFINITION ET PRINCIPALES MÉTHODES
DE DÉTERMINATION DU pH DES SOLUTIONS

